

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

- [Claim 1] The laminating thin film with which it has a buffer layer and the perovskite mold oxide thin film which grew on this, the interface with said perovskite mold oxide thin film of said buffer layer consists of {111} facet sides, and the {101} sides of the {110} sides of the cubic of said perovskite mold oxide thin film, *****, or a prismatic crystal, *****, or a prismatic crystal or the {011} sides of a prismatic crystal exist almost in parallel with said facet side.
- [Claim 2] The laminating thin film of claim 1 which is the orientation film with which said perovskite mold oxide thin film consists of one sort of orientation (100), orientation (001), and (010) orientation, or two sorts.
- [Claim 3] The laminating thin film of claim 1 said whose perovskite mold oxide thin film is single (111) orientation film.
- [Claim 4] One laminating thin film of claims 1-3 with which said perovskite mold oxide thin film uses lead titanate, lead zirconate, or these solid solutions as a principal component.
- [Claim 5] One laminating thin film of claims 1-4 with which said buffer layer contains rare-earth-elements oxide, a zirconium dioxide, or the zirconium dioxide that permuted a part of Zr by rare earth elements or the alkaline earth element.
- [Claim 6] The laminating thin film of claim 5 whose atomic ratio $R/(Zr+R)$ is 0.2-0.75 in said buffer layer when rare earth elements and an alkaline earth element are expressed with R.
- [Claim 7] The laminating thin film of claim 5 with atomic ratio $R/(Zr+R)$ smaller than atomic ratio $R/(Zr+R)$ in said buffer layer when it has a substrate layer in the opposite side of said perovskite mold oxide thin film on both sides of said buffer layer, this substrate layer contains a zirconium dioxide or the zirconium dioxide which permuted a part of Zr by rare earth elements or the alkaline earth element and rare earth elements and an alkaline earth element are expressed with R in this substrate layer.
- [Claim 8] One laminating thin film of claims 1-7 which exist on the substrate with which a front face consists of Si (100) single crystals.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the laminating thin film which has a perovskite mold oxide thin film.

[0002]

[Description of the Prior Art] The electron device which formed various functional film, such as superconduction film, a dielectric film, ferroelectric film, and a piezoelectric film, on Si substrate which is a semiconducting crystal substrate, and was integrated is devised. For example, in the combination of a semi-conductor and a superconductor, SQUID, a Josephson device, a superconducting transistor, an electromagnetic wave sensor, the superconduction wiring LSI, etc. are mentioned, the dielectric separation LSI by still higher LSI of a degree of integration and the SOI technique is mentioned in the combination of a semi-conductor and a dielectric, and a nonvolatile memory, an infrared sensor, an optical modulator, an optical switch, OEIC (opto-electronic integrated circuit: OPTO-ELECTRONIC INTEGRATED CIRCUITS), etc. are mentioned in the combination of a semi-conductor and a ferroelectric. Moreover, as a component using a piezoelectric film, a surface acoustic element, a filter, VCO, a resonator, etc. are mentioned.

[0003] In these electron devices, in order to secure the optimal device property and its repeatability, it is desired for the crystallinity of the functional film to be good. It is difficult to acquire a good device property in the polycrystalline substance to which orientation is not equal for the disturbance of the physical quantity by the grain boundary.

[0004] A perovskite mold oxide thin film is mentioned as typical functional film used for the ferroelectric film etc. When forming a perovskite mold oxide thin film on Si substrate, for example, as shown in JP,9-110592,A and JP,10-223476,A by these people, preparing a fully-stabilized-zirconia thin film and a rare earth oxide thin film as a buffer layer between a perovskite mold oxide thin film and a substrate is known. For example, in above-mentioned JP,10-223476,A, in order to form a perovskite mold oxide thin film with tetragonal (001) orientation, the stress by the grid misfit of a buffer layer and a perovskite mold oxide thin film is used. In addition, it means that the field exists that the film is orientation (001) in this specification almost in parallel (001) with a film surface.

[0005] Generally the perovskite mold oxide thin film with a ferroelectricity has a polarization shaft in the [001] directions in the [111] directions by ***** at *****. Therefore, in order to demonstrate the function which was excellent as a ferroelectric thin film, for example, it is desirable orientation (001) or (111) to carry out orientation. However, on the above-mentioned buffer layer, it is difficult for a perovskite mold oxide thin film to consider as the film in which the tetragonal (001) side perpendicular to a polarization shaft and the rhombohedral (111) side carried out orientation in order to show tetragonal (110) orientation or the inclination which is easy to carry out tetragonal (101) orientation. In order that BaTiO₃ may tend to form BaZrO₃ (110) on a zirconia (001), specifically, it is easy to carry out orientation (110) of it. Moreover, on (101) a zirconia (001), it is easy to carry out orientation also of PbTiO₃ (110). Furthermore, it is reported to Jpn.J.Appl.Phys.37 (Pt.1, No9B) 5145-5149 (1998) that PbZr_xTi_{1-x}O₃ (PZT) carries out orientation (101) on 2OY3 (111) and CeO₂ (111).

[0006] In order to obtain the perovskite mold oxide thin film which carried out orientation to polarization shaft orientation, such as tetragonal (001) orientation and rhombohedral (111) orientation, in case the thin film is grown up, it becomes important to make orientation carry out in the direction equivalent to bearing of these. For example, when forming the PbTiO₃ (001) orientation film, PbTiO₃ film is ***** in ordinary temperature, but generally, during growth, since it becomes the cubic which is a parent phase, it is necessary to carry out orientation during growth (100). If PbTiO₃ film can be grown up as cubic (100) orientation film, after growth, while cooling, it will transfer to *****, and will become the single (001) orientation film or (100) the 90-degree domain structure film with which orientation and orientation (001) are intermingled. It is decided by the coefficient-of-thermal-expansion difference with a substrate, or the lattice constant difference with a buffer layer whether to become 90 turning-into [PbTiO₃ film]-single (001) orientation film domain structures film.

[0007] On the other hand, when using a perovskite mold oxide thin film as a substrate layer of the functional film (for example, when forming Pt (100) orientation film by using BaTiO₃ film as a substrate layer), a substrate layer becomes important [carrying out orientation (100)]. Moreover, in forming the conductive perovskite mold oxide ingredient of SrRuO₃ grade as an electrode layer and forming the functional film of the ferroelectricity of PbTiO₃ grade on it, in order to obtain the functional film of orientation (001), SrRuO₃ becomes important [that they are orientation (100) or (001) orientation]. It becomes important during growth orientation (100) or (001) to carry out orientation about the perovskite mold oxide thin film formed as a substrate layer or an electrode layer in these cases.

[0008] Therefore, it faces forming a perovskite mold oxide thin film through a buffer layer on Si substrate, and a means by which orientation (100), orientation (001), or (111) carrying out orientation can make easy the perovskite mold oxide thin film under growth according to the crystal system is desired.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is offering a means the perovskite mold oxide thin film which has orientation (100), orientation

(001), or (111) orientation being obtained easily.

[0010]

[Means for Solving the Problem] Such a purpose is attained by this invention of following the (1) - (8).

(1) The laminating thin film with which it has a buffer layer and the perovskite mold oxide thin film which grew on this, the interface with said perovskite mold oxide thin film of said buffer layer consists of {111} facet sides, and the {101} sides of the {110} sides of the cubic of said perovskite mold oxide thin film, *****, or a prismatic crystal, *****, or a prismatic crystal or the {011} sides of a prismatic crystal exist almost in parallel with said facet side.

(2) The laminating thin film of the above (1) which is the orientation film with which said perovskite mold oxide thin film consists of one sort of orientation (100), orientation (001), and (010) orientation, or two sorts.

(3) The laminating thin film of the above (1) said whose perovskite mold oxide thin film is single (111) orientation film.

(4) One laminating thin film of above-mentioned (1) - (3) with which said perovskite mold oxide thin film uses lead titanate, lead zirconate, or these solid solutions as a principal component.

(5) One laminating thin film of above-mentioned (1) - (4) with which said buffer layer contains rare-earth-elements oxide, a zirconium dioxide, or the zirconium dioxide that permuted a part of Zr by rare earth elements or the alkaline earth element.

(6) The laminating thin film of the above (5) whose atomic ratio $R/(Zr+R)$ is 0.2-0.75 in said buffer layer when rare earth elements and an alkaline earth element are expressed with R.

(7) The laminating thin film of the above (5) with atomic ratio $R/(Zr+R)$ smaller than atomic ratio $R/(Zr+R)$ in said buffer layer when it has a substrate layer in the opposite side of said perovskite mold oxide thin film on both sides of said buffer layer, this substrate layer contains a zirconium dioxide or the zirconium dioxide which permuted a part of Zr by rare earth elements or the alkaline earth element and rare earth elements and an alkaline earth element are expressed with R in this substrate layer.

(8) One laminating thin film of above-mentioned (1) - (7) which exists on the substrate with which a front face consists of Si (100) single crystals.

[0011]

[Embodiment of the Invention] The laminating thin film of this invention is formed on the substrate which consists of an Si single crystal etc., has a buffer layer in a substrate side, and has a perovskite mold oxide thin film in contact with this buffer layer.

[0012] A buffer layer buffer layer is prepared between a perovskite mold oxide thin film and a substrate.

[0013] It is the description that this buffer layer has a {111} facet side as an interface with a perovskite mold oxide thin film. The buffer layer front face formed in the front face of Si (100) single crystal substrate at drawing 1 (a) is shown typically. In addition, although the buffer layer to illustrate consists of Y_2O_3 , illustration of an oxygen atom is omitted. Since a buffer layer is the epitaxial film of

cubic (100) orientation, tetragonal (001) orientation, or monoclinic system (001) orientation in this invention, the facet side to illustrate is a {111} facet side.

[0014] In the laminating thin film of this invention, the {101} sides of the {110} sides of the cubic of a perovskite mold oxide thin film, *****, **, or a prismatic crystal, *****, or a prismatic crystal or the {011} sides of a prismatic crystal exist almost in parallel with the {111} facet side of a buffer layer. It is a cubic like PbTiO_3 in a perovskite mold oxide thin film in many cases at the time of film growth. In that case, it may be changing to *****, **, a prismatic crystal, etc. after cooling. Moreover, when the misfit of a lattice constant etc. exists between buffer layers or this is intentionally prepared in it, it grows up as *****, and after cooling remains as it is, or it may change with cooling to other crystal system, such as *****.

[0015] First, a perovskite mold oxide thin film explains the case where it grows up as a cubic on a {111} facet side. The crystal structure of a perovskite mold oxide expressed with a general formula ABO_3 to drawing 1 (b) is shown typically. In addition, illustration of an oxygen atom is omitted in drawing 1 (b). ABO_3 is made into the cubic in drawing 1 (b). In addition, in the following explanation, in order to make it intelligible, it was assumed that it was that perovskite mold oxide grows up to be so that all might make a field (111) the 4th page which constitutes a facet side and a ** (111) side and cubic ABO_3 (110) field of a perovskite mold oxide thin film might become parallel.

[0016] When the shorter side length d_S of ABO_3 (110) field shown in drawing 1 (b) has consistency with the lattice spacing d of the facet side shown in drawing 1 (a), ABO_3 crystal grows so that a facet (111) side and cubic ABO_3 (110) field may become parallel. With growth of ABO_3 thin film, the crevice constituted by the facet side is filled, and finally, as shown in drawing 1 (c), the front face of ABO_3 thin film becomes almost flat, and it becomes almost parallel [this front face] to a substrate front face. In such a thin film growth process, the cubic (100) side of ABO_3 thin film will be estimated, if about 9.7 degrees inclines to YO_3 (100) field of a buffer layer in early stages of growth. This is the same in each ABO_3 crystal which grew on the 4th page which constitutes a facet side. However, ABO_3 thin film follows this inclination on growing up on a facet side, it decreases according to distortion of a crystal lattice, or generating of a lattice defect, and the field (100) of ABO_3 thin film becomes almost parallel to parallel, i.e., a substrate front face, in the condition by which it is shown in drawing 1 (c) in Y_2O_3 (100) field.

[0017] When it consists of matter from which ABO_3 thin film changes to ***** in the cooling process after growth like for example, PbTiO_3 grade, all or some of cubic (100) side which became parallel to a substrate front face changes to a tetragonal (001) side, and it serves as film which has a tetragonal (001) orientation crystal. On the other hand, depending on the presentation of ABO_3 thin film, it changes with cubic (100) orientation, and after cooling may change with cooling to the orientation (100) of *****, **, or a prismatic crystal, the orientation (001) of a prismatic crystal, or (010) orientation. Moreover, ABO_3 thin film may turn into film which has domain structure by the misfit of thickness, the difference of coefficient of thermal expansion with a substrate, and the lattice constant between buffer layers etc. For example, when Y_2O_3 buffer layer is formed on Si

(100) substrate and PbTiO_3 thin film with a thickness of 100nm is formed on the {111} facet side, the domain structure which consists of an orientation (100) crystal and (001) an orientation crystal is formed.

[0018] Thus, when a perovskite mold oxide grows so that the {111} facet side of a buffer layer, and the cubic {110} side of a perovskite mold oxide thin film, i.e., (110), a field, and a field equivalent to this may become parallel, the perovskite mold oxide thin film after cooling has the following structures.

[0019] First, when after cooling is as [cubic] or the perovskite mold oxide thin film serves as ***** after cooling, the {110} sides of the cubic or ***** and the {111} facet side of a buffer layer are in the almost parallel condition, and the perovskite mold oxide thin film has become orientation (100).

[0020] On the other hand, when it is ***** after a perovskite mold oxide thin film's cooling, the tetragonal {110} side, i.e., (110), a field, a field equivalent to this, tetragonal {101} side, i.e., (101), a field, or a field equivalent to this is almost parallel to a {111} facet side. At this time, a perovskite mold oxide thin film can consider becoming orientation (100) or (001) orientation. However, it is common for a perovskite mold oxide thin film to be in a condition with the {101} side almost parallel to a {111} facet side, and (001) to have become orientation from the point of lattice matching.

[0021] Moreover, when it is a prismatic crystal after a perovskite mold oxide thin film's cooling, the prismatic crystal {110} side, i.e., (110), a field, a field equivalent to this, a prismatic crystal {101} side, i.e., (101), a field, a field equivalent to this, a prismatic crystal {011} side, i.e., (011), a field, or a field equivalent to this is almost parallel to a {111} facet side. At this time, a perovskite mold oxide thin film can consider becoming orientation (100), orientation (001), or (010) orientation.

[0022] Next, the case where a perovskite mold oxide thin film grows as ***** is explained using a drawing. In this explanation, all make a field (111) the 4th page which constitutes a facet side, and it explains as that perovskite mold oxide grows up to be so that this field and the field (101) of tetragonal perovskite mold oxide may become parallel. The b-axis length d_S of a tetragonal perovskite mold oxide (= a-axis length), i.e., the shorter side length of the tetragonal (101) side shown in drawing 2 When it has consistency with the lattice spacing d of a facet side, the tetragonal {101} side of a perovskite mold oxide, i.e., (101), a field, and a field equivalent to this become parallel to a facet (111) side. As a result The front face becomes almost parallel to PbTiO_3 (100) field, and a perovskite mold oxide thin film turns into tetragonal (001) orientation film.

[0023] In addition, when a perovskite mold oxide thin film grows as *****, the tetragonal {110} side may become almost parallel to a {111} facet side.

[0024] As it mentioned above, the grown-up perovskite mold oxide thin film turns into orientation film which consists of one sort of orientation (100), orientation (001), and (010) orientation, or two sorts. That is, it becomes the domain structure film which turns into each single orientation film, or consists of two sorts of such orientation.

[0025] Next, the case where a perovskite mold oxide thin film turns into orientation (111) film is explained.

[0026] When the twice (2d) of the lattice spacing d of the {111} facet side in

drawing 1 (a) have consistency with the long side length d_L of cubic ABO_3 (110) field shown in drawing 3, ABO_3 [110] side becomes almost parallel to a {111} facet side at the time of growth. In that the fields which become almost parallel to a facet side are {110} sides, although it is the same as that of drawing 1 (b), in the case of drawing 3, it grows up in the condition that the grid shown in drawing 1 (b) fell down sideways. And as for ABO_3 thin film after growth, the (111) field becomes almost parallel to a substrate front face. Thus, the case where only the peak which sets ABO_3 formed thin film to an X diffraction (nnn) is accepted is usual.

Therefore, although it is thought that it is single (111) orientation, you may have domain structure. In addition, if it grows up as shown in drawing 3 and changes to ***** after growth when using the ferroelectricity of a perovskite mold oxide thin film, since it becomes rhombohedral (111) orientation and orientation will be carried out to polarization shaft orientation, it is desirable. Moreover, since the component of the tetragonal [001] direction which is a polarization shaft can be used even when changing to a tetragonal phase (111) after growth, the function as ferroelectric film can be used.

[0027] It is mainly dependent on the misfit of the lattice constant between a perovskite mold oxide and a buffer layer any the perovskite mold oxide thin film under growth shall serve as between orientation (100), orientation (001), orientation (010), and orientation (111). For example, although it is easy to become a thin film with orientation (001) and easy to become a thin film with orientation (111) by PZT at $PbTiO_3$, it is possible by choosing a permutation element to obtain desired crystal orientation.

[0028] Although especially the dimension of a facet side is not limited, if the dimension when projecting on the flat surface which intersects perpendicularly in the height of a facet side, i.e., the field of a buffer layer, is too small, since the effectiveness by having established the facet side in the buffer layer front face will become small, as for a projection dimension, it is desirable that it is 5nm or more. If a perovskite mold oxide thin film is not thickened in connection with it, a thin film front face stops on the other hand, becoming flat when this projection dimension is large. However, since it will become easy to generate a crack if a perovskite mold oxide thin film is thickened, as for the above-mentioned projection dimension, it is desirable that it is 30nm or less. In addition, it asks for the above-mentioned projection dimension from the transmission electron microscope photograph of a buffer layer cross section.

[0029] The ratio of the facet side in the above-mentioned interface is 90% or more more preferably 80% or more. If the ratio of a facet side is too low, it will become difficult to grow up a perovskite mold oxide thin film as a good epitaxial film. In addition, the ratio of the facet side in this specification is the surface ratio for which is the following, and it made and asked from the transmission electron microscope photograph of a buffer layer cross section. When the die length (the die length of field inboard) of the measuring object field on the front face of a buffer layer is set to B and the sum total die length of a front face (except a facet side) parallel to the inside of a field is set to H , the above-mentioned ratio is expressed with $[1-(H/B)^2]$. Die-length B of the above-mentioned measuring object field may be 1 micrometers or more.

[0030] In order to form a {111} facet side in a front face, as for a buffer layer, it is desirable to use as a principal component the zirconium dioxide which used rare-earth-elements oxide as the principal component, used the zirconium dioxide as the principal component, or permuted a part of Zr by rare earth elements or the alkaline earth element. In addition, the rare earth elements in this specification shall contain Sc and Y. As for such a buffer layer, it is possible at the time of cubic (100) orientation, tetragonal (001) orientation, or monoclinic system (001) orientation to make a facet side appear on a front face.

[0031] If rare earth elements and an alkaline earth element are expressed with R, the presentation of a buffer layer can be expressed with $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$.

Although a cubic \rightarrow tetragonal \rightarrow monoclinic system and phase transition are produced applying [which is $x=0$] it to a room temperature from an elevated temperature (ZrO_2), a cubic stabilizes it by addition of rare earth elements or an alkaline earth element. Generally the oxide which added rare earth elements or an alkaline earth element is called fully stabilized zirconia to ZrO_2 . It is desirable to use rare earth elements as an element for ZrO_2 stabilization in this invention.

[0032] In this invention, if a facet side can be formed, especially x in $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ will not be limited. however, to Jpn.J.Appl.Phys.27(8) L1404-L1405 (1988) Becoming ***** or a monoclinic system crystal in rare-earth-elements fully stabilized zirconia in the presentation region whose x is less than 0.2 is reported. Moreover, in the presentation region used as ***** or a monoclinic system, orientation sides other than what it is going to obtain mix in J.Appl.Phys.58(6) 2407-2409 (1985), and it is reported to it that the epitaxial film of single orientation is not obtained. However, as a result of this invention persons' repeating examination, by using the vacuum deposition mentioned later showed that x became possible [epitaxial growth] for at least less than 0.2 presentation, and good crystallinity was acquired. Since insulation resistance becomes high and leakage current becomes small, ZrO_2 film of a high grade is desirable when it needs an insulating property. However, in order to make formation of a facet side easy, it is desirable to make x or more into 0.2.

[0033] On the other hand, although x is a cubic in the presentation region exceeding 0.75 when forming a buffer layer in contact with Si single crystal substrate, single (100) orientation is hard to be obtained, and the crystal of orientation (111) will mix or it will become single (111) orientation. Therefore, in case a buffer layer is directly formed on Si single crystal substrate, in $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$, it is [$x \leq 0.75$ or less] desirable to carry out to 0.50 especially or less.

[0034] However, by forming a buffer layer through a suitable substrate layer on Si single crystal substrate, even when x is large, a buffer layer can be made into cubic (100) single orientation. As such a substrate layer, the thin film of the cubic (100) orientation which consists of a zirconium dioxide or fully stabilized zirconia, tetragonal (001) orientation, or monoclinic system (001) orientation is desirable. In addition, in a substrate layer, x will be set as a small value rather than a buffer layer.

[0035] What is necessary is just to choose suitably the rare earth elements which a fully-stabilized-zirconia thin film contains according to the lattice constant of the thin film which touches a fully-stabilized-zirconia thin film, or a substrate, so

that the lattice constant of these and a fully-stabilized-zirconia thin film may match. Although the lattice constant of fully stabilized zirconia is changeable if x is changed with the class of rare earth elements fixed, in modification of only x , the field which can be matching adjusted is narrow. However, since a lattice constant can be changed comparatively greatly if rare earth elements are changed, optimization of matching becomes easy. For example, a lattice constant can be enlarged, if it changes to Y and Pr is used.

[0036] In addition, although the zirconium dioxide which does not include an oxygen defect is expressed with a chemical formula ZrO_2 , with the class, amount, and valence of the stabilization element which added fully stabilized zirconia, the amount of oxygen changes, and δ in $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ becomes the range of 0–1.0, and it is usually set to 0–0.5.

[0037] A buffer layer may be the inclination presentation structure with a continuous presentation of being, carrying out and changing gradually. When considering as inclination presentation structure, it is desirable that x in $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ considers as the configuration which increases toward a front-face side (metal thin film side) from the rear-face side of a buffer layer. If a substrate layer considers it a part of buffer layer when preparing the above-mentioned substrate layer, this buffer layer can be called that from which a presentation changes gradually.

[0038] Although the rare earth elements used for a buffer layer should just choose at least one sort of Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu, since what is easy to serve as hexagonal rare earth a mold structure exists in a rare-earth-elements oxide, it is desirable to choose the element which is stabilized and serves as a cubic oxide. concrete — at least one sort of Sc, Y, Ce, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu — desirable — among these — since — what is necessary is just to choose suitably according to the lattice constant when considering as an oxide, or other conditions

[0039] An additive may be introduced into a buffer layer for a property improvement. For example, aluminum and Si are effective in raising membranous resistivity. Furthermore, transition-metals elements, such as Mn, Fe, Co, and nickel, can form [be / it / under / film / setting] the level (trap level) by the impurity, and conductive control is attained by using this level.

[0040] In addition, now in ZrO_2 thin film used as a substrate layer or a buffer layer, the upper limit of the ratio of Zr is about 99.99mol%. Moreover, with the current high grade-ized technique, since separation with ZrO_2 and HfO_2 is difficult, the purity of ZrO_2 has usually pointed out the purity in $Zr+Hf$. Therefore, although the purity of ZrO_2 in this specification is the value computed by having considered that Hf and Zr were these elements, since HfO_2 functions completely like ZrO_2 in ZrO_2 thin film in this invention, it is satisfactory. Moreover, this is the same also in the above-mentioned fully stabilized zirconia.

[0041] Although what is necessary is just to set up suitably so that especially buffer layer thickness may not be limited but the facet side of a suitable dimension may be formed, 5–1000nm is 25–100nm more preferably. When it is difficult to form a uniform facet side if a buffer layer is too thin and it is too thick, a crack may occur in a buffer layer. In addition, a substrate layer serves as a homogeneous

epitaxial film, the thickness of a substrate layer has a flat front face, and although what is necessary is just to determine suitably that a crack will not occur, it is usually desirable to be referred to as 2–50nm.

[0042] Although what is necessary is not to limit especially the ingredient used for a perovskite mold oxide thin film perovskite mold oxide thin film, but just to choose a ferroelectricity, piezoelectric, etc. suitably according to the function demanded, the following ingredients are suitable, for example.

[0043] BaTiO₃;P Pb system perovskite compound;Bi system perovskite compounds, such as bTiO₃, rare-earth-elements content lead titanate, PZT (zircon lead titanate), and PLZT (zircon titanate-acid lanthanum lead) etc. The above simplicity, compound, various layer-like perovskite compounds.

[0044] Generally BaTiO₃, the lead system perovskite compound of PbTiO₃ grade, etc. are expressed with a chemical formula ABO₃ among the above-mentioned perovskite die materials. Here, A and B express a cation respectively. As for A, it is desirable that they are one or more sorts chosen from calcium, Ba, Sr, Pb, K, Na, Li, La, and Cd, and, as for B, it is desirable that they are one or more sorts chosen from Ti, Zr, Ta, and Nb. What is necessary is to choose suitably what shows functionality, such as a ferroelectricity, in service temperature according to the purpose, and just to use it from these inside, in this invention.

[0045] Ratio A/B in such a perovskite mold compound is 0.8–1.3 preferably, and is 0.9–1.2 more preferably.

[0046] Since it becomes possible to be able to secure the insulation of a dielectric and to improve crystallinity by making A/B into such range, a dielectric property or strong dielectric characteristics is improvable. On the other hand, less than by 0.8, if it becomes impossible to desire an improvement effect of crystallinity [A/B] and A/B exceeds 1.3, formation of a homogeneous thin film will become difficult. Such A/B is realized by controlling membrane formation conditions.

[0047] In addition, although the ratio x of O in ABO_x is altogether expressed as this specification as 3 like PbTiO₃, x is not limited to 3. Since there are some which construct the perovskite structure stabilized in an oxygen defect or hyperoxia depending on the perovskite ingredient, in ABO_x, the value of x is usually 2.7 to about 3.3. In addition, A/B can be calculated from X-ray fluorescence analysis.

[0048] As a perovskite compound of the ABO₃ mold used by this invention A A₁+B₅+O₃, A₂+B₄+O₃, and A₃+B₃+ — O₃, AXBO₃, A (B'0.67B''0.33)O₃, A (B'0.33B''0.67)O₃, A (B_{0.5}+3B_{0.5}+5)O₃, and A (B_{0.52}+B_{0.56}+)O₃ — (B_{0.51}+B_{0.57}+) You may be any of O₃, A₃+(B_{0.52}+B_{0.54}+) O₃, A (B_{0.251}+B_{0.755}+)O₃, A (B_{0.53}+B_{0.54}+)O_{2.75}, and A(B_{0.52}+B_{0.55}+) O_{2.75} grade.

[0049] Specifically, they are Pb system perovskite compounds, such as PZT and PLZT, CaTiO₃, BaTiO₃, PbTiO₃, KTaO₃, BiFeO₃, NaTaO₃, SrTiO₃, CdTiO₃, KNbO₃, LiNbO₃ and LiTaO₃, these solid solutions, etc.

[0050] In addition, Above PZT is the solid solution of PbZrO₃–PbTiO₃ system. PbTiO₃:P bZrO₃ (mole ratio) is suitably determined according to demand characteristics. Generally, it sets to a PbTiO₃ rich side at a tetragonal next door or a PbZrO₃ which becomes empty 3 rich side, and PZT is a rhombohedral next door and a cone. Moreover, Above PLZT is the compound with which La was doped by

PZT, and if the notation of ABO₃ is followed, it is shown by O₃, for example (Pb_{0.89-0.91}La_{0.11-0.09})(Zr_{0.65}Ti_{0.35}).

[0051] Moreover, generally Bi system stratified compound is a formula among stratified perovskite compounds. It is expressed with Bi₂A_{m-1}B_mO_{3m+3}. In the above-mentioned formula, m is the integer of 1-5, A is either Bi, calcium, Sr, Ba, Pb and rare earth elements (Sc and Y are included), and B is either Ti, Ta and Nb. Specifically, Bi₄Ti₃O₁₂, SrBi₂Ta₂O₉, SrBi₂Nb₂O₉, etc. are mentioned. In this invention, any of these compounds may be used and these solid solutions may be used.

[0052] In addition, the lattice constant of the compound perovskite mold compound (a stratified perovskite compound is included) itself is the integral multiple (usually a maximum of 5 about times) of the unit lattice. In this specification, although the lattice constant of perovskite mold oxide has comparatively big semantics, with a compound perovskite mold compound, the lattice constant of the unit lattice is important. Moreover, not a lattice constant [in / with the compound which serves as a false perovskite structure when it thin-film-izes, for example like SrRuO₃ / the crystal structure at the time of a bulk condition] but the lattice constant at the time of false perovskite is important.

[0053] The perovskite mold compound with desirable using for this invention A titanate thru/or a titanate content perovskite mold compound, BaTiO₃ and SrTiO₃, PLZT, [for example,] They are PZT, CaTiO₃, PbTiO₃, rare-earth-elements content lead titanate, etc. More desirable things are BaTiO₃, SrTiO₃, PZT, PbTiO₃, and rare-earth-elements content lead titanate. Especially a desirable thing It is the rare-earth-elements content lead titanate containing PbTiO₃, R (at least one sort of rare earth elements as which R was chosen from Pr, Nd, Eu, Tb, Dy, Ho, Yb, Y, Sm, Gd, Er, and La), Pb, Ti, and O. Especially PbTiO₃ is suitable for memory in respect of spontaneous polarization, a dielectric constant, and a curie point.

[0054] It is desirable that the rate of an atomic ratio uses the range of (Pb+R)/Ti=0.8-1.3 and Pb/(Pb+R)=0.5-0.99 and the thing of the presentation which is in the range of /(Pb+R) Ti=0.9-1.2 and Pb/(Pb+R)=0.7-0.97 preferably as rare-earth-elements content lead titanate in this invention. The rare-earth-elements content lead titanate of this presentation is indicated by Japanese Patent Application No. No. 186625 [eight to]. By adding rare earth elements to PbTiO₃ by the above-mentioned ratio, Ec can be reduced and, moreover, it becomes possible to suppress reduction of the remanence value Pr accompanying it. Moreover, in the above-mentioned presentation, since the rare earth elements which are hard to produce semi-conductor-ization are added, fewer perovskite mold oxide thin films of leak are realized. Moreover, this invention persons traced having influenced the fatigue property of polarization reversal of the class and amount of rare earth elements to add. In the above-mentioned presentation, since the class and amount of rare earth elements are made the optimal, the perovskite mold oxide thin film excellent in the repeat property is realized.

[0055] R permutes by Pb located in A site of the basic perovskite which consists of PbTiO₃ material, and is made to transform a crystal. PbTiO₃ is the perovskite structure of tetragonal system (a-axis:0.3897nm and c-axis:0.4147nm), and has a polarization shaft in the direction of a c-axis. Although this crystal deformation

decreases spontaneous polarization slightly since it decreases the ratio of an a-axis and a c-axis, it can reduce the electrical potential difference (E_c) needed for polarization reversal. On the other hand, since it permutes by the element located in B site of PbTiO_3 by rare earth elements other than R, for example, Ce, and a crystal cannot be transformed effectively but spontaneous polarization falls extremely, it is not desirable to device application.

[0056] Although lead titanate is generally $\text{Pb}:\text{Ti}:\text{O}=1:1:3$, the ratio of oxygen changes with the classes and amounts of R which are added in this invention, and it is usually 2.7 to about 3.3.

[0057] In addition, at rare-earth-elements content lead titanate, below 60 atom % of Ti may be permuted by at least one sort of Zr, Nb, Ta, Hf, and Ce.

[0058] Although the perovskite mold oxide which has a ferroelectricity was explained to the subject above, conductive perovskite mold oxide can also be used in this invention. A conductive perovskite oxide thin film can be used as an electrode layer into an electron device.

[0059] A conductive perovskite mold oxide is illustrated below.

[0060] ReO_3 , WO_3 , MxReO_3 (here, it is M metal and $0 < x < 0.5$), MxWO_3 (here) M=metal, $0 < x < 0.5$, $\text{A}_2\text{P}_8\text{W}_{32}\text{O}_{112}$ (here, they are A=K, and Rb and Tl), $\text{NaxTayW}_{1-y}\text{O}_3$ (here) $0 \leq x < 1$, $0 < y < 1$, RNbO_3 (here, R: one or more kinds of rare earth (Sc and Y are included)), $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_3$ (here) $0 \leq x \leq 1$, RTiO_3 (here, R: one or more kinds of rare earth (Sc and Y are included)), $\text{Ca}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1-y}$ (here) $n = 2, 3, \dots$, $y > 0$, CaVO_3 and SrVO_3 , and $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), $0 \leq x \leq 1$, $\text{R}_{1-x}\text{Ba}_x\text{VO}_3$ (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), $0 \leq x \leq 1$, $\text{Sr}_{n+1}\text{VnO}_{3n+1-y}$ (here) $n = 1$, and 2 and 3 ..., $y > 0$, and $\text{Ba}_{n+1}\text{VnO}_{3n+1-y}$ (here) $n = 1$, and 2 and 3 ..., $y > 0$, and $\text{R}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-y}$ (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), $0 \leq y$, $\text{R}_5\text{SrCu}_6\text{O}_{15}$ (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), $\text{R}_2\text{SrCu}_2\text{O}_6$ (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), CaCrO_3 , SrCrO_3 , RMnO_3 (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), $0 \leq x \leq 1$, $\text{R}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ (here) R: Rare earth [one or more kinds of] (Sc and Y are included), $0 \leq x \leq 1$, and $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{MnO}_3-y$ (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y$, CaFeO_3 , SrFeO_3 , BaFeO_3 , SrCoO_3 , BaCoO_3 , RCO_3 (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), $0 \leq x \leq 1$, $\text{R}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), $0 \leq x \leq 1$, RNiO_3 (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), RCuO_3 (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), RNbO_3 (here) R: -- one or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), and Nb_{12} -- O_{29} , CaRuO_3 , and $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Ru}_{1-y}\text{MnyO}_3$ (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, SrRuO_3 , $\text{Ca}_{1-x}\text{MgxRuO}_3$ (here) $0 \leq x \leq 1$ and $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ (here, it is $0 < x < 1$), BaRuO_3 , and $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{RuO}_3$ (here) $0 < x < 1$, $\text{RuO}(\text{Ba}, \text{Sr})_3$, $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{RuO}_3$ (here) $0 < x \leq 1$, $\text{RuO}(\text{R}, \text{Na})_3$ (here, R: one or more kinds of rare earth (Sc and Y are included)), $\text{RhO}(\text{R}, \text{M})_3$ (here) R: One or more

kinds of rare earth (Sc and Y are included), M=calcium, Sr, Ba, SrIrO_3 and BaPbO_3 , $\text{PbO}(\text{Ba}, \text{Sr})_{3-y}$ (here) $0 \leq y < 1$, $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ (here, it is $0 < x \leq 1$), $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ (here) $0 < x \leq 1$, $\text{Sr}(\text{Pb}, \text{Sb})\text{O}_{3-y}$ (here, it is $0 \leq y < 1$), $\text{Sr}(\text{Pb}, \text{Bi})\text{O}_{3-y}$ (here) $0 \leq y < 1$, $\text{Ba}(\text{Pb}, \text{Sb})\text{O}_{3-y}$ (here, it is $0 \leq y < 1$), $\text{Ba}(\text{Pb}, \text{Bi})\text{O}_{3-y}$ (here, it is $0 \leq y < 1$), MMoO_3 (here, they are M=calcium, and Sr and Ba), TiO_{3-x} (being here $0 \leq x$) (Ba, calcium, Sr), etc.

[0061] Stratified perovskite mold oxide (K_2NiF_4 mold is included): $\text{R}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ (here) It is one or more kinds, the integer of $n=1-5$, and $\text{R}_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{3n+1}$ (here) among R:Ba, Sr, and rare earth (Sc and Y are included). the inside of R:Ba, Sr, and rare earth (Sc and Y are included) -- one or more kinds and $n=$ -- the integer of 1-5, Sr_2RuO_4 , Sr_2RhO_4 , Ba_2RuO_4 , Ba_2RhO_4 , etc.

[0062] RCoO_3 , RMnO_3 , RNiO_3 , R_2CuO_4 , CoO (R, Sr) $_3$, RuO (R, Sr, calcium) $_3$, RuO (R, Sr) $_3$, SrRuO_3 and MnO (R, Sr) $_3$ (rare earth with which R contains Y and Sc), and those related compounds are [especially among these] desirable.

[0063] Although the thickness of a perovskite mold oxide thin film changes with applications, 10-500nm, it is 50-150nm more preferably, and it is preferably desirable that it is thin to extent which does not spoil crystallinity and front-face nature. In order to more specifically bury the irregularity constituted by the facet side of a buffer layer, it is desirable to set thickness to 30nm or more, and thickness, then sufficient surface surface smoothness 100nm or more are obtained.

[0064] The crystallinity of crystallinity and a front-face nature buffer layer, a perovskite mold oxide thin film, and a substrate layer can be evaluated by the half-value width of the rocking curve of the reflective peak in XRD (X diffraction), and the pattern of a RHEED image. Moreover, the pattern and transmission electron microscope of a RHEED image can estimate front-face nature. In addition, RHEED is reflective high energy electron diffraction (Reflection High Energy Electron Diffraction).

[0065] a buffer layer and a substrate layer -- an X diffraction -- setting -- field (200) or (002) field [-- the half-value width of the rocking curve of reflection (400) of field] in the buffer layer of rare earth c mold structure -- moreover, it is desirable to have the crystallinity of extent which each half-value width of the rocking curve of field reflection consists of with 1.50 degrees or less in the case of orientation (111) at the perovskite mold oxide thin film, for example (111). In addition, although there is especially no lower limit of the half-value width of a rocking curve, and it is so desirable that it is small, now, generally, about 0.7 degrees especially of said lower limits are about 0.4 degrees. Moreover, in RHEED, when irregularity will exist in the front face when an image is a spot-like, and it is a streak-like, a front face will be flat. And all will be excellent in crystallinity with the case, if the RHEED image is sharp.

[0066] As for a buffer layer and a substrate layer, in the laminating thin film of this invention, it is desirable that it is an epitaxial film. The epitaxial film in this specification needs to be single orientation film in the first place. The single orientation film in this case is film of the maximum peak intensity of the field which the peak intensity of reflection of things other than the field made into the purpose makes the purpose which is 5% or less preferably 10% or less, when measurement

by the X diffraction is performed. for example, 10% or less of the maximum peak intensity of field (k00) reflection [by the single (k00) orientation film, i.e., the a-th page single orientation film,] of the reinforcement of reflective peaks other than a field (k00) by membranous 2 theta-theta X diffraction -- desirable -- 5% or less -- it is . in addition, this specification -- setting (k00) -- the field of a sequence (100) -- namely, (100) -- etc. (200) etc. -- it is the display which names an equivalent field generically. The second condition of the epitaxial film in this specification is that a crystal is assembled in both the direction of a x axis, the direction of the y-axis, and the direction of the z-axis, and is carrying out orientation, when the inside of a film surface is made into a x-y side and the direction of thickness is made into the z-axis. Such orientation can be checked by the sharp pattern of the shape of the shape of a spot and a streak being shown by RHEED evaluation. For example, when turbulence is in crystal orientation in the buffer layer to which irregularity exists in a front face, the shape of a sharp spot does not become but a RHEED image shows the inclination extended in the shape of a ring. It can be called an epitaxial film if the two above-mentioned conditions are satisfied. [0067] Moreover, in this invention, a perovskite mold oxide thin film can be considered as an epitaxial film.

[0068] Although the substrate used by substrate this invention can be chosen from the various single crystals of Si, MgO, and SrTiO₃ grade, its substrate which has Si (100) single crystal front face is the most desirable.

[0069] Although what is necessary is not to limit especially the formation approach of the manufacture approach buffer layer, a perovskite mold oxide thin film, and a substrate layer, but just to choose from the approach of forming suitably by making these into an epitaxial film on a substrate, especially Si single crystal substrate, it is desirable to use preferably vacuum deposition and the vacuum deposition currently especially indicated by said JP,10-223476,A etc.

[0070] Hereafter, the formation of a buffer layer which consists of fully stabilized zirconia is explained as an example of the manufacture approach.

[0071] In enforcing this manufacture approach, it is desirable to use the vacuum evaporationno equipment 1 of a configuration as shown, for example in drawing 11 .

[0072] This vacuum evaporationno equipment 1 has vacuum tub 1a in which vacuum pump P was prepared, and the holder 3 which holds a substrate 2 in the lower part is arranged in this vacuum tub 1a. It connects with the motor 5 through the revolving shaft 4, and can rotate by this motor 5, and this holder 3 can rotate a substrate 2 now in that field. The above-mentioned holder 3 builds in the heater 6 which heats a substrate 2.

[0073] Vacuum evaporationno equipment 1 is equipped with the oxidizing gas feeder 7, and, as for the nozzle 8 of this oxidizing gas feeder 7, the above-mentioned holder 3 is arranged immediately caudad. As for a oxidizing gas, the partial pressure is made high with about two substrate by this. Below, the Zr evaporator 9 and the rare-earth-elements evaporator 10 are arranged at the pan of a holder 3. The energy supplying devices (an electron ray generator, resistance heating equipment, etc.) which supply the energy for evaporation other than each evaporation source are arranged at each [these] evaporator.

[0074] First, a substrate is set to the above-mentioned holder. By this

manufacture approach, a homogeneous thin film can be formed on a large area substrate, for example, a substrate with 10cm two or more area. Thereby, the electron device which has the laminating thin film of this invention can be made very cheap compared with the former. In addition, although there is especially no upper limit of the area of a substrate, in the present condition, it is about [400cm] two. Although the present semi-conductor process has 2-8 inches Si wafer and a thing especially in use using a 6 inch type wafer, by this approach, it can respond to this. Moreover, it is possible not the whole wafer surface but to choose with a mask etc. partially and to form a laminating thin film.

[0075] When using Si single crystal substrate, it is desirable to perform surface treatment to a substrate before formation of a buffer layer. As for the surface treatment of a substrate, it is desirable to use the art indicated by said JP,9-110592,A, Japanese Patent Application No. No. 106776 [nine to] by these people, etc.

[0076] Si crystal on the front face of a substrate is in the condition of it having been covered with Si oxide layer and having been protected, after such surface treatment. And this Si oxide layer is returned and removed by metals, such as Zr supplied to a substrate front face, in the case of the buffer stratification.

[0077] Next, the buffer layer is formed by heating a substrate in a vacuum and supplying Zr and rare earth elements, and oxidizing quality gas to a substrate front face. What is necessary is just to set up whenever [stoving temperature] suitably so that good crystallinity may be acquired and a facet side may be formed. In order to crystallize, it is desirable that it is 400 degrees C or more, and if it is 750 degrees C or more, specifically, the film excellent in crystallinity will be obtained. Moreover, the dimension of a facet side is controllable by whenever [stoving temperature]. Although the upper limit of whenever [stoving temperature] changes also with thermal resistance of a substrate, it is usually about 1300 degrees C. As oxidizing quality gas used here, although you may be any, such as oxygen, ozone, atom-like oxygen, NO₂, and radical oxygen, oxygen is mentioned as an example by the following explanation.

[0078] Oxygen gas is continuously supplied in a vacuum deposition tub, exhausting the inside of a vacuum tub continuously with a vacuum pump on the occasion of formation of a buffer layer. As for oxygen tension [/ near the substrate], it is desirable that they are 10⁻³ - 10⁻¹Torr extent. The upper limit of oxygen tension was set to 10⁻¹Torr for keeping the vapor rate constant, without degrading the metal in the evaporation source in a vacuum tub. It faces introducing oxygen gas into a vacuum deposition tub, and gas is injected from the near on the surface of a substrate, it can be good to build the ambient atmosphere of high oxygen tension only near the substrate, and, thereby, the reaction on a substrate can be promoted more in the small amount of gas installation. Since the inside of a vacuum tub is continuously exhausted at this time, almost all the parts of a vacuum tub have a low pressure of 10⁻⁴ - 10⁻⁶Torr. The amount of supply of oxygen gas is a part for 5-25 cc/more preferably by 2-50 cc/. By controlling the oxygen gas amount of supply, it becomes possible to form a facet side easily, and the dimension of a facet side can be changed. Since the optimal amount of supply of oxygen gas is decided by the volume of a vacuum tub, and the factor of a pumping speed and

others, it calculates the suitable amount of supply beforehand.

[0079] With an electron beam etc., each evaporation source is heated, is evaporated, and is supplied to a substrate. It is homogeneous, and in order to form the thin film which has a facet side, as for especially a membrane formation rate, considering as 0.100 – 0.500 nm/s is desirable 0.05 to 1.00 nm/s. By controlling a membrane formation rate, it becomes possible to form a facet side easily, and the dimension of a facet side can be changed.

[0080] When forming membranes on the front face of the substrate which is the diameter of 2 inches when membrane formation area is 10cm about [2 or more] for example, oxidation reaction can be promoted throughout a membrane formation field by rotating a substrate, as shown in drawing 11 , and supplying oxygen gas uniformly throughout a substrate front face. Thereby, moreover, formation of the homogeneous film is attained by the large area. As for the rotational frequency of a substrate, at this time, it is desirable that they are ten or more rpm. If a rotational frequency is low, it will be easy to produce distribution of thickness in a substrate side. Although there is especially no upper limit of the rotational frequency of a substrate, it usually becomes device top 120rpm extent of vacuum devices.

[0081] What is necessary is just to form according to the case of the above-mentioned fully-stabilized-zirconia thin film also about the thin film which consists of rare-earth-elements oxide, or the thin film which consists of a zirconium dioxide. Moreover, in case a rare-earth-elements oxide thin film is formed on a zirconium dioxide thin film, when, using the same rare earth elements in both thin films for example, when a zirconium dioxide thin film is formed in predetermined thickness, supply of Zr can be suspended, and both thin films can be continuously formed by supplying only rare earth elements succeeding. Moreover, what is necessary is to reduce the amount of supply of Zr gradually and just to shift to formation of a rare-earth-elements oxide thin film as zero finally, in making a buffer layer into inclination presentation structure.

[0082] Since especially the above-mentioned manufacture approach can be enforced in the comparison with the conventional vacuum evaporation technique, the sputtering method, the laser abrasion method, etc. under the operating condition which does not have the room of mediation of an impurity so that clearly and which is moreover easy to control, it is suitable to obtain the specified substance with good repeatability and high integrity by the large area.

[0083] In addition, even when MBE equipment is used in this approach, the target thin film can completely be obtained similarly.

[0084] It is desirable to make substrate temperature at the time of vacuum evaporation into 500–750 degrees C in the case of formation of a perovskite mold oxide thin film. If substrate temperature is too low, the crystalline high film will be hard to be obtained, if substrate temperature is too high, the presentation gap by reevaporation will be produced or the irregularity of a membranous front face will tend to become large. In addition, the reevaporation of a raw material can be reduced by introducing the oxygen radical of a minute amount in a vacuum tub at the time of vacuum evaporation. Specifically in PbTiO_3 thin film, there is effectiveness which controls the reevaporation of Pb or PbO .

[0085] In this invention, although the display flatness of a perovskite mold oxide

thin film front face generally becomes good, sufficient display flatness may not be obtained depending on the thickness or the formation approach of a thin film. In such a case, flattening of the thin film front face can be ground and carried out. What is necessary is just to use for polish concomitant use with the mechanical polish and chemical polish using the chemical polish which uses an alkali solution etc., colloidal silica, etc., and mechanical polish etc. In addition, when a laminating thin film front face is ground, polish distortion may remain. When polish distortion needs to be removed, it is desirable to give annealing to a laminating thin film. Preferably, 300–850 degrees C, annealing is 400–750 degrees C more preferably, and is performed for 5 – 15 minutes for [for / 1 second / –] 30 minutes.

[0086] In application this invention of a laminating thin film, the functional film of a high property can be formed on Si substrate. Therefore, the laminating thin film of this invention is suitable for the various above mentioned electron devices.

[0087] In case it applies to an electron device, in using a perovskite mold oxide thin film as an electrode layer, it usually forms various functional film on it. Moreover, in using a perovskite mold oxide thin film as various functional film, it usually forms an electrode layer on it. As a metal which constitutes the electrode layer formed on a perovskite mold oxide thin film, the metal simple substance or alloy containing at least one sort of Au, Pt, Ir, Os, Re, Pd, Rh, and Ru is desirable.

[0088]

[Example] On the example 1Si (100) single crystal substrate, ZrO₂ thin film, 2OY3 thin film, and PbTiO₃ thin film formed the laminating thin film by which the laminating was carried out in this order in the following procedures.

[0089] First, Si single crystal wafer (disc-like [with a diameter / of 2 inches / and a thickness of 250 micrometers]) which cut and carried out mirror polishing so that a front face might turn into a field (100) was prepared. Etching washing of this wafer front face was carried out with the ammonium fluoride water solution 40%.

[0090] Next, the above-mentioned single crystal substrate 2 is fixed to the substrate holder 3 equipped with the rotation and the heating device which were installed in vacuum tub 1a using the vacuum evaporation equipment 1 shown in drawing 11. It heated at 600 degrees C, having rotated the substrate by 20rpm and introducing oxygen near a substrate at ten cc a rate for /from a nozzle 8, in order to protect a substrate washing side using Si oxide, after exhausting a vacuum tub with an oil diffusion pump to 10–6Torr. The substrate front face was oxidized thermally by this, and Si oxide film with a thickness of about 1nm was formed in the substrate front face.

[0091] Subsequently, 900 degrees C was made to heat and rotate a substrate. The rotational frequency was set to 20rpm. While introducing oxygen gas at ten cc a rate for /from the nozzle at this time, Metal Zr was evaporated from the evaporation source, said substrate front face was supplied, and the reduction and thin film formation of Si oxide which were formed at the last process were performed. In addition, the amount of supply of Metal Zr was converted into the thickness of ZrO₂, and was set to 10nm. It was checked that the peak (002) of ZrO₂ is clearly observed in an X diffraction, and this thin film is ZrO₂ thin film of the high crystallinity in single (001) orientation. Moreover, as this ZrO₂ thin film was shown in drawing 4, the perfect streak pattern was shown in RHEED and it

was checked that a front face is a flat and high crystalline epitaxial film in a molecular level.

[0092] Next, 2OY3 thin film was formed by using as a substrate the single crystal substrate in which this ZrO₂ thin film was formed, and supplying Metal Y to a substrate front face the condition for substrate temperature [of 900 degrees C], substrate rotational frequency 20rpm, and amount/of ten cc of oxygen gas installation. The amount of supply of Metal Y was converted into Y₂O₃, and was set to 40nm. The RHEED image of this 2OY3 thin film had the shape of a sharp spot, as shown in drawing 5 . This 2OY3 thin film is an epitaxial film with good crystallinity, and this shows that irregularity exists in a front face. When the cross section of this 2OY3 thin film was observed with the transmission electron microscope, the facet side with a height of 10nm existed and the ratio of a facet side was 95% or more.

[0093] Next, PbTiO₃ thin film with a thickness of 300nm was formed on the Y₂O₃ thin film. Substrate temperature set 600 degrees C and a substrate rotational frequency to 20rpm. During film formation, in order to control the reevaporation of Pb, radical oxygen was supplied by flow rate 10sccm. The RHEED image of this PbTiO₃ thin film had the shape of a sharp streak, as shown in drawing 6 . From this, this PbTiO₃ thin film is understood that crystallinity is good and a front face is flat at a molecular level.

[0094] Thus, the X diffraction chart of the obtained PbTiO₃/Y₂O₃/ZrO₂/Si (100) laminating structure is shown in drawing 7 . Only the peak of a field equivalent to PbTiO₃ (001) and the peak of a field equivalent to PbTiO₃ (100) are accepted in drawing 7 . It turns out that it is tetragonal domain structure film which consists of an orientation (001) crystal and an orientation (100) crystal since PbTiO₃ serves as ***** at a room temperature. When this PbTiO₃ thin film was observed with the transmission electron microscope, having domain structure was checked. Since PbTiO₃ under growth is a cubic, it turns out that the cubic (100) orientation film was formed during growth.

[0095] On the example 2Si (100) single crystal substrate, ZrO₂ thin film and 2OY3 thin film were formed like the example 1, and the PZT thin film expressed with Pb (Zr_{0.25}Ti_{0.75}) O₃ was formed with vacuum deposition on this. Substrate temperature set 600 degrees C and a substrate rotational frequency to 20rpm. During film formation, in order to control the reevaporation of Pb, radical oxygen was supplied by flow rate 10sccm.

[0096] Thus, the X diffraction chart of obtained PZT/Y₂O₃/ZrO₂ / Si (100) laminating structure is shown in drawing 8 . Only the peak of a field equivalent to PZT (111) is accepted in drawing 8 . In addition, the half-value width of the rocking curve of PZT (111) reflection is 1.29 degrees, and excelling in the stacking tendency was checked.

[0097] Changed to example 3ZrO₂ thin film and 2OY3 thin film, and the fully-stabilized-zirconia thin film was formed, and also fully stabilized zirconia / Si (100) laminating structure was produced like the example 1. The presentation of a fully-stabilized-zirconia thin film was set to Zr_{0.7}Y_{0.3}O₂-delta, and the substrate temperature, the substrate rotational frequency, and the amount of oxygen installation at the time of forming a fully-stabilized-zirconia thin film made it the

same as the time of the ZrO₂ thin-film formation in an example 1.

[0098] The RHEED image of this fully-stabilized-zirconia thin film had the shape of a sharp spot, as shown in drawing 9 . This fully-stabilized-zirconia thin film is an epitaxial film with good crystallinity, and this shows that irregularity exists in a front face. The transmission electron microscope photograph of this fully-stabilized-zirconia thin film cross section is shown in drawing 10 . In drawing 10 , right-hand side is Si single crystal substrate side. It turns out that the interface with the metal thin film of a buffer layer does not almost have a field (it sets all over drawing and is a perpendicular field) parallel to a substrate front face, and most consists of facet sides. The ratio of the facet side of this fully-stabilized-zirconia thin film was 90% or more.

[0099] When the perovskite mold oxide thin film was formed respectively like each above-mentioned example on this fully-stabilized-zirconia thin film, the crystalline good thin film has been formed like each above-mentioned example.

[0100]

[Effect of the Invention] When a facet side is made to exist in a buffer layer front face and a perovskite mold oxide thin film is formed on this facet side, this thin film's serving as orientation (111) of the orientation (100) of a cubic or *****, tetragonal (001) orientation, a cubic, or ***** is not having been reported conventionally but found out for the first time in this invention. As mentioned above, using ZrO₂ thin film and a rare-earth-elements oxide thin film as a buffer layer also conventionally was known, but when a perovskite mold oxide thin film is directly formed on a flat buffer layer, it is easy to become orientation (110) and orientation (101). In this invention, by using this, and growing up a perovskite mold oxide so that the (110) field or (101) field may become parallel to a facet side, it has orientation (100), orientation (001), or (111) orientation, and formation of a crystalline good perovskite mold oxide thin film is enabled easily. Moreover, it is possible by choosing a lattice constant in a buffer layer and a perovskite mold oxide thin film in this invention to make it take the orientation of the arbitration chosen from orientation (100), orientation (001), and (111) orientation in each crystal system.

[0101] Nonvolatile memory, an infrared sensor, an optical modulator, an optical switch, OEIC, a SAW component, VCO, a convolver, a collimator, a memory device, an image scanner, a thin film bulk resonator, a filter, SQUID, a Josephson device, a superconducting transistor, an electromagnetic wave sensor, the superconduction wiring LSI, etc. are producible by using the perovskite mold oxide thin film in this invention as functional film, such as a ferroelectric, a piezo electric crystal, and a superconductor.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS**[Brief Description of the Drawings]**

[Drawing 1] (a) is the mimetic diagram of the {111} facet side on the front face of a buffer layer, (b) is a mimetic diagram showing the ABO₃ mold perovskite crystal which serves as cubic (100) orientation film by growing up on a {111} facet side, and (c) is the mimetic diagram showing the condition of having formed ABO₃ thin film on the facet side of (a).

[Drawing 2] It is a mimetic diagram showing the ABO₃ mold perovskite crystal used as the tetragonal (001) orientation film by growing up on a {111} facet side.

[Drawing 3] It is a mimetic diagram showing the ABO₃ mold perovskite crystal used as the orientation (111) film by growing up on a {111} facet side.

[Drawing 4] It is the drawing substitution photograph in which the crystal structure is shown, and is the RHEED image of ZrO₂ thin film formed on Si single crystal substrate.

[Drawing 5] It is the drawing substitution photograph in which the crystal structure is shown, and is the RHEED image of 2OY₃ thin film formed on the ZrO₂ thin film which shows a RHEED image to drawing 4 .

[Drawing 6] It is the drawing substitution photograph in which the crystal structure is shown, and is the RHEED image of PbTiO₃ thin film formed on the Y₂O₃ thin film which shows a RHEED image to drawing 5 .

[Drawing 7] It is the X diffraction chart of the PbTiO₃/Y₂O₃-/ZrO₂/Si (100) laminating structure.

[Drawing 8] It is the X diffraction chart of the 2O₃/ZrO₂/Si (100) laminating structure of PZT/Y.

[Drawing 9] It is the drawing substitution photograph in which a crystal structure is shown, and is the RHEED image of the fully-stabilized-zirconia thin film formed on Si single crystal substrate.

[Drawing 10] It is the drawing substitution photograph in which a crystal structure is shown, and is the transmission electron microscope photograph of the cross section of the fully-stabilized-zirconia thin film formed on Si single crystal substrate.

[Drawing 11] It is the explanatory view showing an example of the vacuum evaporatio equipment used for formation of the laminating thin film of this invention.

[Description of Notations]

- 1 Vacuum Evaporation Equipment
- 1a Vacuum tub
- 2 Substrate
- 3 Holder
- 4 Revolving Shaft
- 5 Motor
- 6 Heater
- 7 Oxidizing Gas Feeder
- 8 Nozzle
- 9 Zr Evaporator
- 10 Rare-Earth-Elements Evaporator

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-256098

(P2000-256098A)

(43) 公開日 平成12年9月19日 (2000.9.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル [*] (参考)
C 3 0 B 29/32		C 3 0 B 29/32	D 4 G 0 7 7
29/22		29/22	Z 4 M 1 1 4
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316	B 4 M 1 1 8
27/10	4 5 1	27/10	4 5 1 5 F 0 0 1
27/108		37/02	5 F 0 5 8
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 16 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-62864

(22) 出願日 平成11年3月10日 (1999.3.10)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 野口 隆男

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 矢野 義彦

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層薄膜

(57) 【要約】

【課題】 (100) 配向、(001) 配向または (111) 配向を有するペロブスカイト型酸化物薄膜が容易に得られる手段を提供する。

【解決手段】 バッファ層と、この上に成長したペロブスカイト型酸化物薄膜とを有し、前記バッファ層の前記ペロブスカイト型酸化物薄膜との界面が {111} ファセット面から構成されており、前記ファセット面とほぼ平行に、前記ペロブスカイト型酸化物薄膜の立方晶、菱面体晶、正方晶もしくは斜方晶の {110} 面、正方晶もしくは斜方晶の {101} 面、または斜方晶の {011} 面が存在する積層薄膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 バッファ層と、この上に成長したペロブスカイト型酸化物薄膜とを有し、前記バッファ層の前記ペロブスカイト型酸化物薄膜との界面が{111}ファセット面から構成されており、前記ファセット面とほぼ平行に、前記ペロブスカイト型酸化物薄膜の立方晶、菱面体晶、正方晶もしくは斜方晶の{110}面、正方晶もしくは斜方晶の{101}面、または斜方晶の{011}面が存在する積層薄膜。

【請求項2】 前記ペロブスカイト型酸化物薄膜が、(100)配向、(001)配向および(010)配向の1種または2種からなる配向膜である請求項1の積層薄膜。

【請求項3】 前記ペロブスカイト型酸化物薄膜が、(111)単一配向膜である請求項1の積層薄膜。

【請求項4】 前記ペロブスカイト型酸化物薄膜が、チタン酸鉛、ジルコン酸鉛またはこれらの固溶体を主成分とする請求項1～3のいずれかの積層薄膜。

【請求項5】 前記バッファ層が、希土類元素酸化物、酸化ジルコニウム、またはZrの一部を希土類元素もしくはアルカリ土類元素で置換した酸化ジルコニウムを含む請求項1～4のいずれかの積層薄膜。

【請求項6】 希土類元素およびアルカリ土類元素をRで表したとき、前記バッファ層において原子比R/(Zr+R)が0.2～0.75である請求項5の積層薄膜。

【請求項7】 前記バッファ層を挟んで前記ペロブスカイト型酸化物薄膜の反対側に下地層を有し、この下地層が、酸化ジルコニウム、またはZrの一部を希土類元素もしくはアルカリ土類元素で置換した酸化ジルコニウムを含有し、希土類元素およびアルカリ土類元素をRで表したとき、この下地層における原子比R/(Zr+R)が、前記バッファ層における原子比R/(Zr+R)よりも小さい請求項5の積層薄膜。

【請求項8】 表面がSi(100)単結晶から構成される基板上に存在する請求項1～7のいずれかの積層薄膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ペロブスカイト型酸化物薄膜を有する積層薄膜に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体結晶基板であるSi基板上に、超伝導膜、誘電体膜、強誘電体膜、圧電膜等の各種機能膜を形成、集積化した電子デバイスが考案されている。例えば、半導体と超伝導体との組み合わせでは、SQUID、ジョセフソン素子、超伝導トランジスタ、電磁波センサーおよび超伝導配線LSI等が挙げられ、半導体と誘電体との組み合わせでは、集積度のさらに高いLSI、SOI技術による誘電体分離LSIが挙げられ、半

導体と強誘電体との組み合わせでは、不揮発性メモリ、赤外線センサー、光変調器、光スイッチ、OEIC(光・電子集積回路：OPTO-ELECTRONIC INTEGRATED CIRCUITS)等が挙げられる。また、圧電膜を利用した素子としては、弾性表面波素子、フィルタ、VCO、共振子等が挙げられる。

【0003】これらの電子デバイスにおいて、最適なデバイス特性およびその再現性を確保するためには、機能膜の結晶性が良好であることが望まれる。配向の揃っていない多結晶では、粒界による物理量の擾乱のため、良好なデバイス特性を得ることが難しい。

【0004】強誘電体膜などに利用される代表的な機能膜としては、ペロブスカイト型酸化物薄膜が挙げられる。ペロブスカイト型酸化物薄膜をSi基板上に形成する場合、例えば本出願人による特開平9-110592号公報や特開平10-223476号公報に示されるように、ペロブスカイト型酸化物薄膜と基板との間にバッファ層として安定化ジルコニア薄膜や希土類酸化物薄膜を設けることが知られている。例えば上記特開平10-223476号公報では、正方晶(001)配向をもつペロブスカイト型酸化物薄膜を形成するために、バッファ層とペロブスカイト型酸化物薄膜との格子ミスフィットによる応力を利用している。なお、本明細書において膜が例えば(001)配向であるとは、膜面とほぼ平行に(001)面が存在していることを意味する。

【0005】強誘電性をもつペロブスカイト型酸化物薄膜は、一般に、正方晶では[001]方向に、菱面体晶では[111]方向に分極軸をもつ。そのため、例えば強誘電体薄膜として優れた機能を発揮させるためには、(001)配向または(111)配向していることが好ましい。しかし、ペロブスカイト型酸化物薄膜は、上記バッファ層上では正方晶(110)配向または正方晶(101)配向しやすい傾向を示すため、分極軸に垂直な正方晶(001)面および菱面体晶(111)面が配向した膜とすることが難しい。具体的には、BaTiO₃はジルコニア(001)上でBaZrO₃(110)を形成しやすいため、(110)配向しやすい。また、PbTiO₃もジルコニア(001)上では(110)または(101)配向しやすい。さらに、Y₂O₃(111)上およびCeO₂(111)上においてPbZr_xTi_{1-x}O₃(PZT)が(101)配向することが、Jpn. J. Appl. Phys. 37(Pt. 1, No. 9B) 5145-5149 (1998)に報告されている。

【0006】正方晶(001)配向や菱面体晶(111)配向など、分極軸の方向に配向したペロブスカイト型酸化物薄膜を得るためには、その薄膜を成長させる際に、これらの方位に相当する方向に配向させることが重要となる。例えばPbTiO₃(001)配向膜を形成する場合、PbTiO₃膜は常温では正方晶であるが、一般に成長中は高温相である立方晶となるため、成長中

には(100)配向させる必要がある。PbTiO₃膜を立方晶(100)配向膜として成長させることができれば、成長後、冷却する間に正方晶に転移して、(001)単一配向膜、または(100)配向と(001)配向とが混在する90度ドメイン構造膜となる。PbTiO₃膜が(001)単一配向膜となるか90度ドメイン構造膜となるかは、基板との熱膨張率差やバッファ層との格子定数差によって決まる。

【0007】一方、ペロブスカイト型酸化物薄膜を機能膜の下地層として用いる場合、例えばBaTiO₃膜を下地層としてPt(100)配向膜を形成する場合、下地層は(100)配向していることが重要となる。また、SrRuO₃等の導電性のペロブスカイト型酸化物材料を電極層として形成し、その上にPbTiO₃等の強誘電性の機能膜を形成する場合には、(001)配向の機能膜を得るために、SrRuO₃は(100)配向または(001)配向であることが重要となる。これらの場合、下地層や電極層として形成されるペロブスカイト型酸化物薄膜を、成長中に(100)配向または(001)配向させることが重要となる。

【0008】したがって、Si基板上にバッファ層を介してペロブスカイト型酸化物薄膜を形成するに際して、成長中のペロブスカイト型酸化物薄膜をその結晶系に応じて(100)配向、(001)配向または(111)配向させることが容易にできる手段が望まれる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、(100)配向、(001)配向または(111)配向を有するペロブスカイト型酸化物薄膜が容易に得られる手段を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(8)の本発明により達成される。

(1) バッファ層と、この上に成長したペロブスカイト型酸化物薄膜とを有し、前記バッファ層の前記ペロブスカイト型酸化物薄膜との界面が{111}ファセット面から構成されており、前記ファセット面とほぼ平行に、前記ペロブスカイト型酸化物薄膜の立方晶、菱面体晶、正方晶もしくは斜方晶の{110}面、正方晶もしくは斜方晶の{101}面、または斜方晶の{011}面が存在する積層薄膜。

(2) 前記ペロブスカイト型酸化物薄膜が、(100)配向、(001)配向および(010)配向の1種または2種からなる配向膜である上記(1)の積層薄膜。

(3) 前記ペロブスカイト型酸化物薄膜が、(111)単一配向膜である上記(1)の積層薄膜。

(4) 前記ペロブスカイト型酸化物薄膜が、チタン酸鉛、ジルコン酸鉛またはこれらの固溶体を主成分とする上記(1)～(3)のいずれかの積層薄膜。

(5) 前記バッファ層が、希土類元素酸化物、酸化ジルコニウム、またはZrの一部を希土類元素もしくはアルカリ土類元素で置換した酸化ジルコニウムを含有する上記(1)～(4)のいずれかの積層薄膜。

(6) 希土類元素およびアルカリ土類元素をRで表したとき、前記バッファ層において原子比R/(Zr+R)が0.2～0.75である上記(5)の積層薄膜。

(7) 前記バッファ層を挟んで前記ペロブスカイト型酸化物薄膜の反対側に下地層を有し、この下地層が、酸化ジルコニウム、またはZrの一部を希土類元素もしくはアルカリ土類元素で置換した酸化ジルコニウムを含有し、希土類元素およびアルカリ土類元素をRで表したとき、この下地層における原子比R/(Zr+R)が、前記バッファ層における原子比R/(Zr+R)よりも小さい上記(5)の積層薄膜。

(8) 表面がSi(100)単結晶から構成される基板上に存在する上記(1)～(7)のいずれかの積層薄膜。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の積層薄膜は、Si単結晶等からなる基板上に形成されており、基板側にバッファ層を有し、このバッファ層に接してペロブスカイト型酸化物薄膜を有する。

【0012】バッファ層

バッファ層は、ペロブスカイト型酸化物薄膜と基板との間に設けられる。

【0013】このバッファ層は、ペロブスカイト型酸化物薄膜との界面として{111}ファセット面を有することが特徴である。図1(a)に、Si(100)単結晶基板の表面に形成したバッファ層表面を、模式的に示す。なお、図示するバッファ層は、Y₂O₃から構成されているが、酸素原子の図示は省略してある。本発明においてバッファ層は、立方晶(100)配向、正方晶(001)配向または単斜晶(001)配向のエピタキシャル膜なので、図示するファセット面は、{111}ファセット面である。

【0014】本発明の積層薄膜では、バッファ層の{111}ファセット面とほぼ平行に、ペロブスカイト型酸化物薄膜の立方晶、菱面体晶、正方晶もしくは斜方晶の{110}面、正方晶もしくは斜方晶の{101}面、または斜方晶の{011}面が存在する。ペロブスカイト型酸化物薄膜は、PbTiO₃のように、膜成長時は立方晶である場合が多い。その場合、冷却後に菱面体晶、正方晶、斜方晶などに変化していることもある。また、バッファ層との間に格子定数のミスマッチ等が存在したり、あるいはこれを意図的に設けたりした場合、例えば正方晶として成長し、冷却後もそのままであるか、冷却により菱面体晶等の他の結晶系に変化することもある。

【0015】まず、ペロブスカイト型酸化物薄膜が、

{111} ファセット面上で立方晶として成長する場合について説明する。図1(b)に、一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト型酸化物の結晶構造を、模式的に示す。なお、図1(b)において、酸素原子の図示は省略してある。図1(b)では、 ABO_3 を立方晶としてある。なお、以下の説明では、わかりやすくするために、ファセット面を構成する4面をいずれも{111}面とし、かつ、各{111}面とペロブスカイト型酸化物薄膜の立方晶 ABO_3 {110}面とが平行となるように、ペロブスカイト型酸化物が成長するものと仮定した。

【0016】図1(b)に示す ABO_3 {110}面の短辺長 d_S が、図1(a)に示すファセット面の格子間隔 d と整合する場合、{111}ファセット面と立方晶 ABO_3 {110}面とが平行となるように ABO_3 結晶が成長する。 ABO_3 薄膜の成長に伴って、ファセット面により構成される凹部は埋められ、最終的に、図1(c)に示すように ABO_3 薄膜の表面はほぼ平坦となり、かつ、この表面は基板表面にほぼ平行となる。このような薄膜成長過程において、 ABO_3 薄膜の立方晶{100}面は、成長初期にはバッファ層の Y_2O_3 {100}面に対して約 9.7° 傾くと見積もられる。このことは、ファセット面を構成する4面上で成長したそれぞれの ABO_3 結晶において同様である。しかし、この傾きは、ファセット面上に ABO_3 薄膜が成長するに伴い、結晶格子の歪みや格子欠陥の発生によって減少し、図1(c)に示される状態では、 ABO_3 薄膜の{100}面が Y_2O_3 {100}面にほぼ平行、すなわち基板表面にほぼ平行となる。

【0017】 ABO_3 薄膜が、例えば $PbTiO_3$ 等のように成長後の冷却過程において正方晶に変化する物質から構成されている場合には、基板表面に平行となった立方晶{100}面のすべてまたは一部が正方晶{001}面に変化し、正方晶{001}配向結晶を有する膜となる。一方、 ABO_3 薄膜の組成によっては、冷却後も立方晶{100}配向のまま、あるいは冷却により、菱面体晶、正方晶または斜方晶の{100}配向、斜方晶の{001}配向または{010}配向などに変化することもある。また、 ABO_3 薄膜は、膜厚、基板との熱膨張率の差、バッファ層との間の格子定数のミスフィットなどにより、ドメイン構造を有する膜となることもある。例えば、 Si {100}基板上に Y_2O_3 バッファ層を形成し、その{111}ファセット面上に厚さ100nmの $PbTiO_3$ 薄膜を形成した場合、{100}配向結晶および{001}配向結晶からなるドメイン構造が形成される。

【0018】このように、バッファ層の{111}ファセット面と、ペロブスカイト型酸化物薄膜の立方晶{110}面、すなわち{110}面またはこれと等価な面とが平行となるように、ペロブスカイト型酸化物が成長

した場合、冷却後のペロブスカイト型酸化物薄膜は、以下の構造をもつものとなっている。

【0019】まず、ペロブスカイト型酸化物薄膜が、冷却後も立方晶のままであるか、冷却後に菱面体晶となっている場合、その立方晶または菱面体晶の{110}面とバッファ層の{111}ファセット面とがほぼ平行な状態となっており、かつ、ペロブスカイト型酸化物薄膜は{100}配向になっている。

【0020】一方、ペロブスカイト型酸化物薄膜が冷却後に正方晶となっている場合、その正方晶{110}面、すなわち{110}面もしくはこれと等価な面、または、正方晶{101}面、すなわち{101}面もしくはこれと等価な面が、{111}ファセット面とほぼ平行となっている。このときペロブスカイト型酸化物薄膜は、{100}配向または{001}配向となることが考えられる。ただし、格子整合の点から、ペロブスカイト型酸化物薄膜は、その{101}面が{111}ファセット面とほぼ平行な状態で、かつ{001}配向となっているのが一般的である。

【0021】また、ペロブスカイト型酸化物薄膜が冷却後に斜方晶となっている場合、その斜方晶{110}面、すなわち{110}面もしくはこれと等価な面、または、斜方晶{101}面、すなわち{101}面もしくはこれと等価な面、または、斜方晶{011}面、すなわち{011}面もしくはこれと等価な面が、{111}ファセット面とほぼ平行となっている。このときペロブスカイト型酸化物薄膜は、{100}配向、{001}配向または{010}配向となることが考えられる。

【0022】次に、ペロブスカイト型酸化物薄膜が正方晶として成長する場合について、図面を用いて説明する。この説明においては、ファセット面を構成する4面をいずれも{111}面とし、この面と正方晶ペロブスカイト型酸化物の{101}面とが平行となるようにペロブスカイト型酸化物が成長するものとして説明する。正方晶ペロブスカイト型酸化物の b 軸長(= a 軸長)、すなわち図2に示す正方晶{101}面の短辺長 d_S が、ファセット面の格子間隔 d と整合する場合、{111}ファセット面と平行となるのはペロブスカイト型酸化物の正方晶{101}面、すなわち{101}面またはこれと等価な面であり、結果として、ペロブスカイト型酸化物薄膜は、その表面が Y_2O_3 {100}面にほぼ平行となり、正方晶{001}配向膜となる。

【0023】なお、ペロブスカイト型酸化物薄膜が正方晶として成長する場合には、その正方晶{110}面が{111}ファセット面とほぼ平行となることもある。

【0024】上述したようにして成長したペロブスカイト型酸化物薄膜は、{100}配向、{001}配向および{010}配向の1種または2種からなる配向膜となる。すなわち、それぞれの単一配向膜となるか、これ

らの配向の2種からなるドメイン構造膜となる。

【0025】次に、ペロブスカイト型酸化物薄膜が(111)配向膜となる場合について説明する。

【0026】図1(a)中における{111}ファセット面の格子間隔 d の2倍(2 d)が、図3に示す立方晶 ABO_3 (110)面の長辺長 d_1 と整合する場合、成長時に{111}ファセット面とほぼ平行となるのは、 ABO_3 {110}面である。ファセット面とほぼ平行になる面が{110}面である点では図1(b)と同様であるが、図3の場合には、図1(b)に示す格子が横倒しになった状態で成長する。そして、成長後の ABO_3 薄膜は、その(111)面が基板表面に対してほぼ平行となる。このように形成された ABO_3 薄膜は、X線回折において(nnn)のピークしか認められない場合が通常である。したがって、(111)単一配向になっていると考えられるが、ドメイン構造をもっているといえる。なお、ペロブスカイト型酸化物薄膜の強誘電性を利用する場合において、図3に示すように成長し、かつ成長後に菱面体晶に変化すれば、菱面体晶(111)配向となって分極軸の方向に配向することになるので好ましい。また、成長後に正方晶(111)に変化する場合でも、分極軸である正方晶[001]方向の成分を利用できるため、強誘電体膜としての機能が利用できる。

【0027】成長中のペロブスカイト型酸化物薄膜が(100)配向、(001)配向、(010)配向、(111)配向のいずれとなるかは、主にペロブスカイト型酸化物とバッファ層との間の格子定数のミスフィットに依存する。例えば、 $PbTiO_3$ では(001)配向をもつ薄膜となりやすく、 PZT では(111)配向をもつ薄膜となりやすいが、置換元素を選択することにより所望の結晶配向を得ることが可能である。

【0028】ファセット面の寸法は特に限定されないが、ファセット面の高さ、すなわち、バッファ層の面内と直交する平面に投影したときの寸法が小さすぎると、バッファ層表面にファセット面を設けたことによる効果が小さくなるので、投影寸法は5nm以上であることが好ましい。一方、この投影寸法が大きい場合、それに伴ってペロブスカイト型酸化物薄膜を厚くしないと薄膜表面が平坦にならなくなる。しかし、ペロブスカイト型酸化物薄膜を厚くするとクラックが発生しやすくなるので、上記投影寸法は30nm以下であることが好ましい。なお、上記投影寸法は、バッファ層断面の透過型電子顕微鏡写真から求める。

【0029】上記界面におけるファセット面の比率は、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上である。ファセット面の比率が低すぎると、ペロブスカイト型酸化物薄膜を良質なエピタキシャル膜として成長させることが困難となる。なお、本明細書におけるファセット面の比率は、バッファ層断面の透過型電子顕微鏡写真から以下のようにして求めた面積比である。バッファ層

表面の測定対象領域の長さ(面内方向の長さ)を B とし、面内と平行な表面(ファセット面以外)の合計長さを H とすると、上記比率は、 $[1 - (H/B)^2]$ で表される。上記測定対象領域の長さ B は、1 μm 以上とする。

【0030】表面に{111}ファセット面を形成するために、バッファ層は、希土類元素酸化物を主成分とするか、酸化ジルコニウムを主成分とするか、 Zr の一部を希土類元素もしくはアルカリ土類元素で置換した酸化ジルコニウムを主成分とすることが好ましい。なお、本明細書における希土類元素は、 Sc および Y を含むものとする。このようなバッファ層は、立方晶(100)配向、正方晶(001)配向または単斜晶(001)配向のとき、表面にファセット面を出現させることが可能である。

【0031】希土類元素およびアルカリ土類元素を R で表すと、バッファ層の組成は、 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ で表すことができる。 $x=0$ である酸化ジルコニウム(ZrO_2)は、高温から室温にかけて立方晶 \rightarrow 正方晶 \rightarrow 単斜晶と相転移を生じるが、希土類元素またはアルカリ土類元素の添加により立方晶は安定化する。 ZrO_2 に希土類元素またはアルカリ土類元素を添加した酸化物は、一般に安定化ジルコニアと呼ばれる。本発明では、 ZrO_2 安定化のための元素として希土類元素を用いることが好ましい。

【0032】本発明では、ファセット面が形成可能であれば $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ における x は特に限定されない。ただし、*Jpn. J. Appl. Phys.* 27(8)L1404-L1405(1988)には、希土類元素安定化ジルコニアにおいて x が0.2未満である組成域では正方晶または単斜晶の結晶になることが報告されており、また、*J. Appl. Phys.* 58(6)2407-2409(1985)には、正方晶または単斜晶となる組成域においては、得ようとするもの以外の配向面が混入し、単一配向のエピタキシャル膜が得られないことが報告されている。しかし、本発明者らが検討を重ねた結果、後述する蒸着法を利用することにより、 x が0.2未満の組成でもエピタキシャル成長が可能となり、良好な結晶性が得られることがわかった。高純度の ZrO_2 膜は、絶縁抵抗が高くなり、リーク電流が小さくなるので、絶縁特性を必要とする場合には好ましい。ただし、ファセット面の形成を容易にするためには、 x を0.2以上とすることが好ましい。

【0033】一方、バッファ層を Si 単結晶基板に接して形成する場合、 x が0.75を超える組成域では、立方晶ではあるが、(100)単一配向が得られにくく、(111)配向の結晶が混入したり、(111)単一配向となったりしてしまう。したがって、 Si 単結晶基板上にバッファ層を直接形成する際には、 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ において $x \leq 0.75$ 以下、特に0.50以下とすることが好ましい。

【0034】ただし、Si単結晶基板上に、適当な下地層を介してバッファ層を形成することにより、 x が大きい場合でもバッファ層を立方晶(100)単一配向とすることができる。このような下地層としては、酸化ジルコニウムまたは安定化ジルコニアからなる立方晶(100)配向、正方晶(001)配向または単斜晶(001)配向の薄膜が好ましい。なお、下地層では、バッファ層よりも x を小さい値に設定することになる。

【0035】安定化ジルコニア薄膜を含む希土類元素は、安定化ジルコニア薄膜に接する薄膜または基板の格子定数に応じ、これらと安定化ジルコニア薄膜との格子定数がマッチングするように適宜選択すればよい。希土類元素の種類を固定したまま x を変更すれば安定化ジルコニアの格子定数を変えることができるが、 x だけの変更ではマッチング調整可能領域が狭い。しかし、希土類元素を変更すれば格子定数を比較的大きく変更することができるので、マッチングの最適化が容易となる。例えばYに替えてPrを用いれば、格子定数を大きくすることができる。

【0036】なお、酸素欠陥を含まない酸化ジルコニウムは化学式 ZrO_2 で表わされるが、安定化ジルコニアは、添加した安定化元素の種類、量および価数により酸素の量が変化し、 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ における δ は、0～1.0の範囲となり、通常、0～0.5となる。

【0037】バッファ層は、組成が連続的ないし段階的に変化する傾斜組成構造であってもよい。傾斜組成構造とする場合、 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ における x が、バッファ層の裏面側から表面側(金属薄膜側)に向かって増大する構成とすることが好ましい。上記した下地層を設ける場合、下地層がバッファ層の一部と考えれば、このバッファ層は、組成が段階的に変化するものといえる。

【0038】バッファ層に用いる希土類元素は、Sc、Y、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuの少なくとも1種を選択すればよいが、希土類元素酸化物には、六方晶である希土類a型構造となりやすいものが存在するので、安定して立方晶の酸化物となる元素を選択することが好ましい。具体的には、Sc、Y、Ce、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuの少なくとも1種が好ましく、これらのうちから、酸化物としたときの格子定数やその他の条件に応じて適宜選択すればよい。

【0039】バッファ層には、特性改善のために添加物を導入してもよい。例えば、AlおよびSiは、膜の抵抗率を向上させる効果がある。さらに、Mn、Fe、Co、Niなどの遷移金属元素は、膜中において不純物による準位(トラップ準位)を形成することができ、この準位を利用することにより導電性の制御が可能になる。

【0040】なお、下地層やバッファ層として用いる ZrO_2 薄膜において、Zrの比率の上限は現在のところ

99.99mol%程度である。また、現在の高純度化技術では ZrO_2 と HfO_2 との分離は難しいので、 ZrO_2 の純度は、通常、Zr+Hfでの純度を指している。したがって、本明細書における ZrO_2 の純度は、HfとZrとを同元素とみなして算出された値であるが、Hf O_2 は本発明における ZrO_2 薄膜において ZrO_2 と全く同様に機能するため、問題はない。また、このことは、上記安定化ジルコニアにおいても同様である。

【0041】バッファ層の厚さは特に限定されず、適切な寸法のアセット面が形成されるように適宜設定すればよいが、好ましくは5～1000nm、より好ましくは25～100nmである。バッファ層が薄すぎると均一なアセット面を形成することが困難であり、厚すぎるとバッファ層にクラックが発生することがある。なお、下地層の厚さは、下地層が均質なエピタキシャル膜となり、表面が平坦で、クラックが発生しないように適宜決定すればよいが、通常、2～50nmとすることが好ましい。

【0042】ペロブスカイト型酸化物薄膜

ペロブスカイト型酸化物薄膜に用いる材料は特に限定されず、強誘電性、圧電性など、要求される機能に応じて適宜選択すればよいが、例えば以下の材料が好適である。

【0043】 $BaTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、希土類元素含有チタン酸鉛、PZT(ジルコンチタン酸鉛)、PLZT(ジルコンチタン酸ランタン鉛)等のPb系ペロブスカイト化合物；Bi系ペロブスカイト化合物など。以上のような単純、複合、層状の各種ペロブスカイト化合物。

【0044】上記ペロブスカイト型材料のうち、 $BaTiO_3$ や、 $PbTiO_3$ 等の鉛系ペロブスカイト化合物などは、一般に化学式 ABO_3 で表される。ここで、AおよびBは各々陽イオンを表す。AはCa、Ba、Sr、Pb、K、Na、Li、LaおよびCdから選ばれた1種以上であることが好ましく、BはTi、Zr、TaおよびNbから選ばれた1種以上であることが好ましい。本発明では、これらのうちから、使用温度において強誘電性などの機能性を示すものを、目的に応じて適宜選択して用いればよい。

【0045】こうしたペロブスカイト型化合物における比率A/Bは、好ましくは0.8～1.3であり、より好ましくは0.9～1.2である。

【0046】A/Bをこのような範囲にすることによって、誘電体の絶縁性を確保することができ、また結晶性を改善することが可能になるため、誘電体特性または強誘電特性を改善することができる。これに対し、A/Bが0.8未満では結晶性の改善効果が望めなくなり、またA/Bが1.3を超えると均質な薄膜の形成が困難になってしまう。このようなA/Bは、成膜条件を制御することによって実現する。

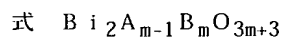
【0047】なお、本明細書では、 $PbTiO_3$ などのように ABO_x におけるOの比率xをすべて3として表示してあるが、xは3に限定されるものではない。ペロブスカイト材料によっては、酸素欠陥または酸素過剰で安定したペロブスカイト構造を組むものがあるので、 ABO_x において、xの値は、通常、2.7～3.3程度である。なお、A/Bは、蛍光X線分析法から求めることができる。

【0048】本発明で用いる ABO_3 型のペロブスカイト化合物としては、 $A^{1+}B^{5+}O_3$ 、 $A^{2+}B^{4+}O_3$ 、 $A^{3+}B^{3+}O_3$ 、 $A_xB_{1-x}O_3$ 、 $A(B'_{0.67}B''_{0.33})O_3$ 、 $A(B'_{0.33}B''_{0.67})O_3$ 、 $A(B_{0.5}^{+3}B_{0.5}^{+5})O_3$ 、 $A(B_{0.5}^{+2}B_{0.5}^{+6})O_3$ 、 $A(B_{0.5}^{+1}B_{0.5}^{+7})O_3$ 、 $A^{3+}(B_{0.5}^{+2}B_{0.5}^{+4})O_3$ 、 $A(B_{0.25}^{+1}B_{0.75}^{+5})O_3$ 、 $A(B_{0.5}^{+3}B_{0.5}^{+4})O_{2.75}$ 、 $A(B_{0.5}^{+2}B_{0.5}^{+5})O_{2.75}$ 等のいずれであってもよい。

【0049】具体的には、 PZT 、 $PLZT$ 等のPb系ペロブスカイト化合物、 $CaTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 $KTaO_3$ 、 $BiFeO_3$ 、 $NaTaO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $CdTO_3$ 、 $KNbO_3$ 、 $LiNbO_3$ 、 $LiTaO_3$ 、およびこれらの固溶体等である。

【0050】なお、上記 PZT は、 $PbZrO_3$ — $PbTiO_3$ 系の固溶体である。 $PbTiO_3$ ： $PbZrO_3$ （モル比）は、要求特性に応じて適宜決定される。 PZT は一般に、 $PbTiO_3$ リッチ側において正方晶となりやすく、 $PbZrO_3$ リッチ側において菱面体晶となりやすい。また、上記 $PLZT$ は、 PZT にLaがドーパされた化合物であり、 ABO_3 の表記に従えば、例えば $(Pb_{0.89} \sim 0.91)La_{0.11} \sim 0.09)(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O_3$ で示される。

【0051】また、層状ペロブスカイト化合物のうちBi系層状化合物は、一般に



で表わされる。上記式において、mは1～5の整数、Aは、Bi、Ca、Sr、Ba、Pbおよび希土類元素（ScおよびYを含む）のいずれかであり、Bは、Ti、TaおよびNbのいずれかである。具体的には、 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 、 $SrBi_2Ta_2O_9$ 、 $SrBi_2Nb_2O_9$ などが挙げられる。本発明では、これらの化合物のいずれを用いてもよく、これらの固溶体を用いてもよい。

【0052】なお、複合ペロブスカイト型化合物（層状ペロブスカイト化合物を含む）自体の格子定数は、その単位格子の整数倍（通常、最大5倍程度）である。本明細書においては、ペロブスカイト型酸化物の格子定数が比較的大きな意味をもつが、複合ペロブスカイト型化合物では、その単位格子の格子定数が重要である。また、例えば $SrRuO_3$ のように薄膜化したときに疑似ペロブスカイト構造となる化合物では、バルク状態のときの結晶構造における格子定数ではなく、疑似ペロブスカイトのときの格子定数が重要である。

【0053】本発明に用いることが好ましいペロブスカイト型化合物は、チタン酸塩ないしチタン酸塩含有ペロブスカイト型化合物、例えば $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $PLZT$ 、 PZT 、 $CaTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、希土類元素含有チタン酸鉛等であり、より好ましいものは $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 PZT 、 $PbTiO_3$ 、希土類元素含有チタン酸鉛であり、特に好ましいものは、 $PbTiO_3$ 、R（Rは、Pr、Nd、Eu、Tb、Dy、Ho、Yb、Y、Sm、Gd、ErおよびLaから選択された少なくとも1種の希土類元素）、Pb、TiならびにOを含有する希土類元素含有チタン酸鉛である。特に $PbTiO_3$ は、自発分極、誘電率、キューリー点の点でメモリに好適である。

【0054】本発明では、希土類元素含有チタン酸鉛として、原子比率が

$$(Pb+R)/Ti = 0.8 \sim 1.3、$$

$$Pb/(Pb+R) = 0.5 \sim 0.99$$

の範囲、好ましくは

$$(Pb+R)/Ti = 0.9 \sim 1.2、$$

$$Pb/(Pb+R) = 0.7 \sim 0.97$$

の範囲にある組成のものを用いることが好ましい。この組成の希土類元素含有チタン酸鉛は、特願平8-186625号に開示されている。希土類元素を上記比率で $PbTiO_3$ に添加することにより、Ecを低下させることができ、しかも、それに伴う残留分極Prの減少を抑えることが可能となる。また、上記組成では、半導体化を生じさせにくい希土類元素を添加するので、リークのより少ないペロブスカイト型酸化物薄膜が実現する。また、本発明者らは、添加する希土類元素の種類と量とが、分極反転の疲労特性に影響していることをつきとめた。上記組成では、希土類元素の種類と量とを最適なものとしてあるので、繰り返し特性に優れたペロブスカイト型酸化物薄膜が実現する。

【0055】Rは、 $PbTiO_3$ 材で構成される基本ペロブスカイトのAサイトに位置するPbと置換し、結晶を変形させる。 $PbTiO_3$ は、a軸：0.3897nm、c軸：0.4147nmの正方晶系のペロブスカイト構造であり、c軸方向に分極軸を持つ。この結晶変形は、a軸とc軸との比を減少させるので、わずかに自発分極を減少させるが、分極反転に必要とされる電圧（Ec）を低下させることができる。一方、R以外の希土類元素、例えば、Ceでは、 $PbTiO_3$ のBサイトに位置する元素と置換するので、結晶の変形が効果的に行えず、自発分極が極端に低下するためデバイス応用に好ましくない。

【0056】チタン酸鉛は、一般にPb：Ti：O＝1：1：3であるが、本発明では添加するRの種類および量によって酸素の比率は異なり、通常、2.7～3.3程度である。

【0057】なお、希土類元素含有チタン酸鉛では、T

i の60原子%以下がZr、Nb、Ta、HfおよびCeの少なくとも1種で置換されていてもよい。

【0058】以上では、強誘電性を有するペロブスカイト型酸化物を主体に説明したが、本発明では、導電性ペロブスカイト型酸化物も使用することができる。導電性のペロブスカイト酸化物薄膜は、電子デバイス中において例えば電極層として利用できる。

【0059】導電性ペロブスカイト型酸化物を、以下に例示する。

【0060】 ReO_3 , WO_3 , M_xReO_3 (ここで、M金属, $0 < x < 0.5$), M_xWO_3 (ここで、M=金属, $0 < x < 0.5$), $\text{A}_2\text{P}_8\text{W}_{32}\text{O}_{112}$ (ここで、A=K, Rb, Tl), $\text{Na}_x\text{Ta}_y\text{W}_{1-y}\text{O}_3$ (ここで、 $0 \leq x < 1$, $0 < y < 1$), RNbO_3 (ここで、R: 一種類以上の希土類 (ScおよびYを含む)), $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_3$ (ここで、 $0 \leq x \leq 1$), RTiO_3 (ここで、R: 一種類以上の希土類 (ScおよびYを含む)), $\text{Ca}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1-y}$ (ここで、 $n=2, 3, \dots$, $y > 0$), CaVO_3 , SrVO_3 , $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ (ここで、R: 一種類以上の希土類 (ScおよびYを含む), $0 \leq x \leq 1$), $\text{R}_{1-x}\text{Ba}_x\text{VO}_3$ (ここで、R: 一種類以上の希土類 (ScおよびYを含む), $0 \leq x \leq 1$), $\text{Sr}_{n+1}\text{V}_n\text{O}_{3n+1-y}$ (ここで、 $n=1, 2, 3, \dots$, $y > 0$), $\text{Ba}_{n+1}\text{V}_n\text{O}_{3n+1-y}$ (ここで、 $n=1, 2, 3, \dots$, $y > 0$), $\text{R}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-y}$ (ここで、R: 一種類以上の希土類 (ScおよびYを含む), $0 \leq y \leq 1$), $\text{R}_5\text{SrCu}_6\text{O}_{15}$ (ここで、R: 一種類以上の希土類 (ScおよびYを含む)), $\text{R}_2\text{SrCu}_2\text{O}_{6.2}$ (ここで、R: 一種類以上の希土類 (ScおよびYを含む)), $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ (ここで、R: 一種類以上の希土類 (ScおよびYを含む)), CaCrO_3 , SrCrO_3 , RMnO_3 (ここで、R: 一種類以上の希土類 (ScおよびYを含む)), $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (ここで、R: 一種類以上の希土類 (ScおよびYを含む), $0 \leq x \leq 1$), $\text{R}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ (ここで、R: 一種類以上の希土類 (ScおよびYを含む), $0 \leq x \leq 1$), $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{MnO}_{3-y}$ (ここで、R: 一種類以上の希土類 (ScおよびYを含む), $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$), CaFeO_3 , SrFeO_3 , BaFeO_3 , SrCoO_3 , BaCoO_3 , RCoO_3 (ここで、R: 一種類以上の希土類 (ScおよびYを含む)), $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (ここで、R: 一種類以上の希土類 (ScおよびYを含む), $0 \leq x \leq 1$), $\text{R}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ (ここで、R: 一種類以上の希土類 (ScおよびYを含む), $0 \leq x \leq 1$), RNiO_3 (ここで、R: 一種類以上の希土類 (ScおよびYを含む)), RCuO_3 (ここで、R: 一種類以上の希土類 (ScおよびYを含む)), RNbO_3 (ここで、R: 一種類以上の希土類 (ScおよびYを含む)), $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$, CaRuO_3 , $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Ru}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ (ここで、R: 一種類以上の希土類 (ScおよびYを含む), $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$), SrRuO_3 , $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{RuO}_3$ (ここで、 $0 \leq x \leq 1$), $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ (ここで、 $0 < x < 1$), BaRuO_3 , $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{RuO}_3$ (ここで、 $0 < x < 1$), $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{RuO}_3$, $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{RuO}_3$ (ここで、 $0 < x \leq 1$), $(\text{R}, \text{Na})\text{RuO}_3$ (ここで、R: 一種類以上の希土類 (ScおよびYを含む)), $(\text{R}, \text{M})\text{RuO}_3$ (ここで、R: 一種類以上の希土類 (ScおよびYを含む)), $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, SrIrO_3 , BaPbO_3 , $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{PbO}_{3-y}$ (ここで、 $0 \leq y < 1$), $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ (ここで、 $0 < x \leq 1$), $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x$

BiO_3 (ここで、 $0 < x \leq 1$), $\text{Sr}(\text{Pb}, \text{Sb})\text{O}_{3-y}$ (ここで、 $0 \leq y < 1$), $\text{Sr}(\text{Pb}, \text{Bi})\text{O}_{3-y}$ (ここで、 $0 \leq y < 1$), $\text{Ba}(\text{Pb}, \text{Sb})\text{O}_{3-y}$ (ここで、 $0 \leq y < 1$), $\text{Ba}(\text{Pb}, \text{Bi})\text{O}_{3-y}$ (ここで、 $0 \leq y < 1$), MMoO_3 (ここで、 $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr})\text{TiO}_{3-x}$ (ここで、 $0 \leq x \leq 1$) 等。

【0061】層状ペロブスカイト型酸化物 (K_2NiF_4 型を含む): $\text{R}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ (ここで、R: Ba, Sr, 希土類 (ScおよびYを含む) のうち一種類以上, $n=1 \sim 5$ の整数), $\text{R}_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{3n+1}$ (ここで、R: Ba, Sr, 希土類 (ScおよびYを含む) のうち一種類以上, $n=1 \sim 5$ の整数), Sr_2RuO_4 , Sr_2RhO_4 , Ba_2RuO_4 , Ba_2RhO_4 等。

【0062】これらのうち特に、 RCO_3 , RMnO_3 , RNiO_3 , R_2CuO_4 , $(\text{R}, \text{Sr})\text{CoO}_3$, $(\text{R}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{RuO}_3$, $(\text{R}, \text{Sr})\text{RuO}_3$, SrRuO_3 , $(\text{R}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ (Rは、YおよびScを含む希土類)、およびそれらの関連化合物が好ましい。

【0063】ペロブスカイト型酸化物薄膜の厚さは用途により異なるが、好ましくは10~500nm、より好ましくは50~150nmであり、結晶性、表面性を損なわない程度に薄いことが好ましい。より具体的には、バッファ層のファセット面により構成される凹凸を埋めるためには、厚さを30nm以上とすることが好ましく、100nm以上の厚さとすれば、十分な表面平坦性が得られる。

【0064】結晶性および表面性

バッファ層、ペロブスカイト型酸化物薄膜および下地層の結晶性は、XRD (X線回折) における反射ピークのロッキングカーブの半値幅や、RHEED像のパターンで評価することができる。また、表面性は、RHEED像のパターンおよび透過型電子顕微鏡で評価することができる。なお、RHEEDとは、反射高速電子線回折 (Reflection High Energy Electron Diffraction) である。

【0065】バッファ層および下地層では、X線回折において(200)面または(002)面 [希土類c型構造のバッファ層では(400)面] の反射のロッキングカーブの半値幅が、また、ペロブスカイト型酸化物薄膜では、例えば(111)配向の場合には(111)面反射のロッキングカーブの半値幅が、いずれも 1.50° 以下となる程度の結晶性を有していることが好ましい。なお、ロッキングカーブの半値幅の下限値は特になく、小さいほど好ましいが、現在のところ、前記下限値は一般に 0.7° 程度、特に 0.4° 程度である。また、RHEEDにおいては、像がスポット状である場合、表面に凹凸が存在していることになり、ストリーク状である場合、表面が平坦であることになる。そして、いずれの場合でも、RHEED像がシャープであれば、結晶性に優れていることになる。

【0066】本発明の積層薄膜において、バッファ層お

よび下地層は、エピタキシャル膜であることが好ましい。本明細書におけるエピタキシャル膜は、第一に、単一配向膜である必要がある。この場合の単一配向膜とは、X線回折による測定を行ったとき、目的とする面以外のものの反射のピーク強度が目的とする面の最大ピーク強度の10%以下、好ましくは5%以下である膜である。例えば、(k00)単一配向膜、すなわちa面単一配向膜では、膜の $2\theta-\theta$ X線回折で(k00)面以外の反射ピークの強度が、(k00)面反射の最大ピーク強度の10%以下、好ましくは5%以下である。なお、本明細書において(k00)は、(100)系列の面、すなわち(100)や(200)などの等価な面を総称する表示である。本明細書におけるエピタキシャル膜の第二の条件は、膜面内をx-y面とし、膜厚方向をz軸としたとき、結晶がx軸方向、y軸方向およびz軸方向に共に揃って配向していることである。このような配向は、RHEED評価でスポット状またはストリーク状のシャープなパターンを示すことで確認できる。例えば、表面に凹凸が存在するバッファ層において結晶配向に乱れがある場合、RHEED像はシャープなスポット状とはならず、リング状に伸びる傾向を示す。上記した二つの条件を満足すれば、エピタキシャル膜といえる。

【0067】また、本発明においてペロブスカイト型酸化物薄膜は、エピタキシャル膜とすることが可能である。

【0068】基板

本発明で用いる基板は、Si、MgO、SrTiO₃等の各種単結晶から選択することができるが、Si(100)単結晶表面を有する基板が最も好ましい。

【0069】製造方法

バッファ層、ペロブスカイト型酸化物薄膜および下地層の形成方法は特に限定されず、基板上、特にSi単結晶基板上に、これらをエピタキシャル膜として形成可能な方法から適宜選択すればよいが、好ましくは蒸着法、特に、前記特開平10-223476号公報などに開示されている蒸着法を用いることが好ましい。

【0070】以下、製造方法の具体例として、安定化ジルコニアからなるバッファ層の形成について説明する。

【0071】この製造方法を実施するにあたっては、例えば図11に示すような構成の蒸着装置1を用いることが望ましい。

【0072】この蒸着装置1は、真空ポンプPが設けられた真空槽1aを有し、この真空槽1a内には、下部に基板2を保持するホルダ3が配置されている。このホルダ3は、回転軸4を介してモータ5に接続されており、このモータ5によって回転され、基板2をその面内で回転させることができるようになっている。上記ホルダ3は、基板2を加熱するヒータ6を内蔵している。

【0073】蒸着装置1は、酸化性ガス供給装置7を備えており、この酸化性ガス供給装置7のノズル8は、上

記ホルダ3の直ぐ下方に配置されている。これによって、酸化性ガスは、基板2近傍でその分圧が高くなるようになっている。ホルダ3のさらに下方には、Zr蒸発部9および希土類元素蒸発部10が配置されている。これら各蒸発部には、それぞれの蒸発源の他に、蒸発のためのエネルギーを供給するエネルギー供給装置（電子線発生装置、抵抗加熱装置等）が配置されている。

【0074】まず、上記ホルダに基板をセットする。この製造方法では、均質な薄膜を大面積基板、例えば10cm²以上の面積を持つ基板上に形成することができる。これにより、本発明の積層薄膜を有する電子デバイスを、従来に比べて極めて安価なものとすることができる。なお、基板の面積の上限は特にないが、現状では400cm²程度である。現状の半導体プロセスは2~8インチのSiウエハ、特に6インチタイプのウエハを用いたものが主流であるが、この方法ではこれに対応が可能である。また、ウエハ全面ではなく、部分的にマスク等で選択して積層薄膜を形成することも可能である。

【0075】Si単結晶基板を用いる場合、バッファ層の形成前に、基板に表面処理を施すことが好ましい。基板の表面処理は、例えば前記特開平9-110592号公報や、本出願人による特願平9-106776号などに記載された処理方法を利用することが好ましい。

【0076】このような表面処理後、基板表面のSi結晶はSi酸化物層により被覆されて保護された状態となっている。そして、このSi酸化物層は、バッファ層形成の際に基板表面に供給されるZr等の金属によって還元され、除去される。

【0077】次に、基板を真空中で加熱し、Zrおよび希土類元素と、酸化性ガスとを基板表面に供給することにより、バッファ層を形成していく。加熱温度は、良好な結晶性が得られ、かつファセット面が形成されるように適宜設定すればよい。具体的には、結晶化するためには400℃以上であることが望ましく、750℃以上であれば結晶性に優れた膜が得られる。また、ファセット面の寸法は、加熱温度によって制御できる。加熱温度の上限は、基板の耐熱性によっても異なるが、通常、1300℃程度である。ここで用いる酸化性ガスとしては、酸素、オゾン、原子状酸素、NO₂、ラジカル酸素等のいずれであってもよいが、以下の説明では、酸素を例に挙げる。

【0078】バッファ層の形成に際しては、真空ポンプで継続的に真空槽内を排気しながら、酸素ガスを真空蒸着槽内に継続的に供給する。基板近傍における酸素分圧は、10⁻³~10⁻¹Torr程度であることが好ましい。酸素分圧の上限を10⁻¹Torrとしたのは、真空槽内にある蒸発源中の金属を劣化させることなく、かつその蒸発速度を一定に保つためである。真空蒸着槽に酸素ガスを導入するに際しては、基板の表面にその近傍からガスを噴射し、基板近傍だけに高い酸素分圧の雰囲気をつくると

よく、これにより少ないガス導入量で基板上での反応をより促進させることができる。このとき真空槽内は継続的に排気されているので、真空槽のほとんどの部分は $10^{-4} \sim 10^{-6}$ Torrの低い圧力になっている。酸素ガスの供給量は、好ましくは $2 \sim 50$ cc/分、より好ましくは $5 \sim 25$ cc/分である。酸素ガス供給量を制御することにより、ファセット面を容易に形成することが可能となり、また、ファセット面の寸法を変更することができる。酸素ガスの最適供給量は、真空槽の容積、ポンプの排気速度その他の要因により決まるので、あらかじめ適当な供給量を求めておく。

【0079】各蒸発源は、電子ビーム等で加熱して蒸発させ、基板に供給する。均質でかつファセット面を有する薄膜を形成するために、成膜速度は、 $0.05 \sim 1.00$ nm/s、特に $0.100 \sim 0.500$ nm/sとすることが好ましい。成膜速度を制御することにより、ファセット面を容易に形成することが可能となり、また、ファセット面の寸法を変更することができる。

【0080】成膜面積が 10cm^2 程度以上である場合、例えば直径2インチの基板の表面に成膜するときには、図11に示すように基板を回転させ、酸素ガスを基板表面の全域に万遍なく供給することにより、成膜領域全域で酸化反応を促進させることができる。これにより、大面積でしかも均質な膜の形成が可能となる。このとき、基板の回転数は 10rpm 以上であることが望ましい。回転数が低いと、基板面内で膜厚の分布が生じやすい。基板の回転数の上限は特にないが、通常は真空装置の機構上 120rpm 程度となる。

【0081】希土類元素酸化物からなる薄膜や酸化ジルコニウムからなる薄膜についても、上記した安定化ジルコニア薄膜の場合に準じて形成すればよい。また、例えば、酸化ジルコニウム薄膜上に希土類元素酸化物薄膜を形成する際に、両薄膜において同一の希土類元素を使用する場合には、酸化ジルコニウム薄膜が所定の厚さに形成されたときにZrの供給を停止し、希土類元素だけを引き続いて供給することにより、連続して両薄膜を形成することができる。また、バッファ層を傾斜組成構造とする場合には、Zrの供給量を徐々に減らし、最後にはゼロとして、希土類元素酸化物薄膜の形成に移行すればよい。

【0082】上記した製造方法は、従来の真空蒸着法、スパッタリング法、レーザーアブレーション法などとの比較において特に明確なように、不純物の介在の余地のない、しかも制御しやすい操作条件下で実施しうるため、再現性よく完全性が高い目的物を大面積で得るのに好適である。

【0083】なお、この方法においてMBE装置を用いた場合でも、全く同様にして目的とする薄膜を得ることができる。

【0084】ペロブスカイト型酸化物薄膜の形成の際に

は、蒸着時の基板温度を $500 \sim 750^\circ\text{C}$ とすることが好ましい。基板温度が低すぎると結晶性の高い膜が得られにくく、基板温度が高すぎると再蒸発による組成ずれを生じたり膜の表面の凹凸が大きくなったりしやすい。なお、蒸着時に真空槽内に微量の酸素ラジカルを導入することにより原料の再蒸発を低減することができる。具体的には、例えばPbTiO₃薄膜において、PbまたはPbOの再蒸発を抑制する効果がある。

【0085】本発明では、ペロブスカイト型酸化物薄膜表面の平坦度は一般に良好となるが、薄膜の厚さや形成方法によっては十分な平坦度が得られないこともある。そのような場合には、薄膜表面を研磨して平坦化することができる。研磨には、アルカリ溶液等を用いる化学的研磨、コロイダルシリカ等を用いる機械的研磨、化学的研磨と機械的研磨との併用などを用いればよい。なお、積層薄膜表面を研磨すると、研磨歪が残留することがある。研磨歪を除去する必要がある場合、積層薄膜にアニールを施すことが好ましい。アニールは、好ましくは $300 \sim 850^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $400 \sim 750^\circ\text{C}$ で、好ましくは1秒間 \sim 30分間、より好ましくは $5 \sim 15$ 分間行う。

【0086】積層薄膜の応用

本発明では、Si基板上に高特性の機能膜が形成できる。したがって、本発明の積層薄膜は、前記した各種電子デバイスに好適である。

【0087】電子デバイスに適用する際に、ペロブスカイト型酸化物薄膜を電極層として利用する場合には、通常、その上に各種機能膜を形成する。また、ペロブスカイト型酸化物薄膜を各種機能膜として利用する場合には、通常、その上に電極層を形成する。ペロブスカイト型酸化物薄膜上に形成する電極層を構成する金属としては、Au、Pt、Ir、Os、Re、Pd、RhおよびRuの少なくとも1種を含有する金属単体または合金が好ましい。

【0088】

【実施例】実施例1

Si(100)単結晶基板上に、ZrO₂薄膜、Y₂O₃薄膜、PbTiO₃薄膜がこの順で積層された積層薄膜を、以下の手順で形成した。

【0089】まず、表面が(100)面となるように切断して鏡面研磨したSi単結晶ウエハ(直径2インチ、厚さ $250\mu\text{m}$ の円板状)を用意した。このウエハ表面を40%フッ化アンモニウム水溶液により、エッチング洗浄した。

【0090】次に、図11に示す蒸着装置1を用い、真空槽1a内に設置された回転および加熱機構を備えた基板ホルダ3に上記単結晶基板2を固定し、真空槽を 10^{-6} Torrまで油拡散ポンプにより排気した後、基板洗浄面をSi酸化物を用いて保護するため、基板を 20rpm で回転させ、酸素を基板付近にノズル8から 10cc/分 の

割合で導入しつつ、600℃に加熱した。これにより基板表面が熱酸化され、基板表面に厚さ約1nmのSi酸化物膜が形成された。

【0091】次いで、基板を900℃に加熱し、回転させた。回転数は20rpmとした。このとき、ノズルから酸素ガスを10cc/分の割合で導入すると共に、金属Zrを蒸発源から蒸発させて前記基板表面に供給し、前工程で形成したSi酸化物の還元と薄膜形成を行った。なお、金属Zrの供給量は、ZrO₂の膜厚に換算して10nmとした。この薄膜は、X線回折においてZrO₂の(002)ピークが明瞭に観察され、(001)単一配向で高結晶性のZrO₂薄膜であることが確認された。また、このZrO₂薄膜は、図4に示すように、RHEEDにおいて完全なストリークパターンを示し、表面が分子レベルで平坦であって、かつ高結晶性のエピタキシャル膜であることが確認された。

【0092】次に、このZrO₂薄膜を形成した単結晶基板を基板とし、基板温度900℃、基板回転数20rpm、酸素ガス導入量10cc/分の条件で、基板表面に金属Yを供給することにより、Y₂O₃薄膜を形成した。金属Yの供給量は、Y₂O₃に換算して40nmとした。このY₂O₃薄膜のRHEED像は、図5に示されるようにシャープなスポット状であった。このことから、このY₂O₃薄膜は、結晶性が良好なエピタキシャル膜であり、かつ、表面に凹凸が存在することがわかる。このY₂O₃薄膜の断面を、透過型電子顕微鏡により観察したところ、高さ10nmのファセット面が存在し、ファセット面の比率は95%以上であった。

【0093】次に、Y₂O₃薄膜上に厚さ300nmのPbTiO₃薄膜を形成した。基板温度は600℃、基板回転数は20rpmとした。膜形成中には、Pbの再蒸発を抑制するため、ラジカル酸素を流量10sccmで供給した。このPbTiO₃薄膜のRHEED像は、図6に示されるようにシャープなストリーク状であった。このことから、このPbTiO₃薄膜は、結晶性が良好であり、かつ、表面が分子レベルで平坦であることがわかる。

【0094】このようにして得られたPbTiO₃/Y₂O₃/ZrO₂/Si(100)積層構造体のX線回折チャートを、図7に示す。図7には、PbTiO₃(001)に等価な面のピークおよびPbTiO₃(100)に等価な面のピークだけが認められる。PbTiO₃は室温では正方晶となるため、(001)配向結晶と(100)配向結晶とからなる正方晶ドメイン構造膜であることがわかる。このPbTiO₃薄膜を透過型電子顕微鏡により観察したところ、ドメイン構造となることが確認された。成長中のPbTiO₃は立方晶なので、成長中には立方晶(100)配向膜が形成されていたことがわかる。

【0095】実施例2

Si(100)単結晶基板上に、実施例1と同様にして

ZrO₂薄膜とY₂O₃薄膜とを形成し、この上に、Pb(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O₃で表されるPZT薄膜を蒸着法により形成した。基板温度は600℃、基板回転数は20rpmとした。膜形成中には、Pbの再蒸発を抑制するため、ラジカル酸素を流量10sccmで供給した。

【0096】このようにして得られたPZT/Y₂O₃/ZrO₂/Si(100)積層構造体のX線回折チャートを、図8に示す。図8には、PZT(111)に等価な面のピークだけが認められる。なお、PZT(111)反射のロッギングカーブの半値幅は1.29°であり、配向性に優れていることが確認された。

【0097】実施例3

ZrO₂薄膜およびY₂O₃薄膜に替えて安定化ジルコニア薄膜を形成したほかは実施例1と同様にして、安定化ジルコニア/Si(100)積層構造体を作製した。安定化ジルコニア薄膜の組成は、Zr_{0.7}Y_{0.3}O_{2-δ}とし、安定化ジルコニア薄膜を形成する際の基板温度、基板回転数および酸素導入量は、実施例1におけるZrO₂薄膜形成の際と同じとした。

【0098】この安定化ジルコニア薄膜のRHEED像は、図9に示されるようにシャープなスポット状であった。このことから、この安定化ジルコニア薄膜は、結晶性が良好なエピタキシャル膜であり、かつ、表面に凹凸が存在することがわかる。この安定化ジルコニア薄膜断面の透過型電子顕微鏡写真を、図10に示す。図10において、右側がSi単結晶基板側である。バッファ層の金属薄膜との界面は、基板表面に平行な面(図中において垂直な面)がほとんどなく、大部分がファセット面から構成されていることがわかる。この安定化ジルコニア薄膜のファセット面の比率は、90%以上であった。

【0099】この安定化ジルコニア薄膜上に、上記各実施例とそれぞれ同様にしてペロブスカイト型酸化物薄膜を形成したところ、上記各実施例と同様に結晶性の良好な薄膜が形成できた。

【0100】

【発明の効果】バッファ層表面にファセット面を存在させ、このファセット面上に、ペロブスカイト型酸化物薄膜を形成したときに、この薄膜が立方晶もしくは正方晶の(100)配向、正方晶(001)配向、または立方晶もしくは菱面体晶の(111)配向となることは従来報告されておらず、本発明において初めて見いだされたことである。前述したように、従来もZrO₂薄膜や希土類元素酸化物薄膜をバッファ層として用いることは知られていたが、平坦なバッファ層上にペロブスカイト型酸化物薄膜を直接形成した場合、(110)配向や(101)配向となりやすい。本発明ではこれを利用し、ペロブスカイト型酸化物を、その(110)面または(101)面がファセット面と平行となるように成長させることにより、(100)配向、(001)配向または(111)配向を有し、かつ結晶性の良好なペロブスカ

イト型酸化物薄膜を容易に形成可能とする。また、本発明では、バッファ層およびペロブスカイト型酸化物薄膜において格子定数を選択することにより、各結晶系において(100)配向、(001)配向および(111)配向から選択した任意の配向をとらせることが可能である。

【0101】本発明におけるペロブスカイト型酸化物薄膜を、強誘電体、圧電体、超伝導体等の機能膜として用いることにより、不揮発性メモリ、赤外線センサ、光変調器、光スイッチ、OEIC、SAW素子、VCO、コンボルバ、コリメータ、メモリ素子、イメージスキャナ、薄膜バルク共振器、フィルタ、SQUID、ジョセフソン素子、超伝導トランジスタ、電磁波センサ、超伝導配線LSIなどが作製可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)は、バッファ層表面の{111}ファセット面の模式図であり、(b)は、{111}ファセット面上に成長することにより立方晶(100)配向膜となる ABO_3 型ペロブスカイト結晶を表す模式図であり、(c)は、(a)のファセット面上に ABO_3 薄膜を形成した状態を示す模式図である。

【図2】{111}ファセット面上に成長することにより正方晶(001)配向膜となる ABO_3 型ペロブスカイト結晶を表す模式図である。

【図3】{111}ファセット面上に成長することにより(111)配向膜となる ABO_3 型ペロブスカイト結晶を表す模式図である。

【図4】結晶構造を示す図面代用写真であって、Si単結晶基板上に形成された ZrO_2 薄膜のRHEED像である。

【図5】結晶構造を示す図面代用写真であって、図4にRHEED像を示す ZrO_2 薄膜上に形成された Y_2O_3 薄膜のRHEED像である。

【図6】結晶構造を示す図面代用写真であって、図5にRHEED像を示す Y_2O_3 薄膜上に形成された $PbTiO_3$ 薄膜のRHEED像である。

【図7】 $PbTiO_3/Y_2O_3/ZrO_2/Si(100)$ 積層構造体のX線回折チャートである。

【図8】 $PZT/Y_2O_3/ZrO_2/Si(100)$ 積層構造体のX線回折チャートである。

【図9】結晶構造を示す図面代用写真であって、Si単結晶基板上に形成された安定化ジルコニア薄膜のRHEED像である。

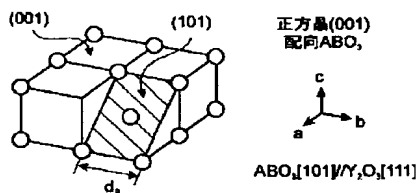
【図10】結晶構造を示す図面代用写真であって、Si単結晶基板上に形成された安定化ジルコニア薄膜の断面の透過型電子顕微鏡写真である。

【図11】本発明の積層薄膜の形成に用いられる蒸着装置の一例を示す説明図である。

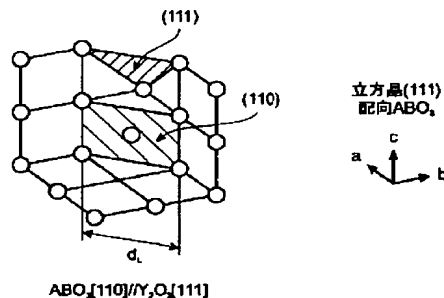
【符号の説明】

- | | |
|----|-------------|
| 1 | 蒸着装置 |
| 1a | 真空槽 |
| 2 | 基板 |
| 3 | ホルダ |
| 4 | 回転軸 |
| 5 | モータ |
| 6 | ヒータ |
| 7 | 酸化性ガス供給装置 |
| 8 | ノズル |
| 9 | Zr蒸発部 |
| 30 | 10 希土類元素蒸発部 |

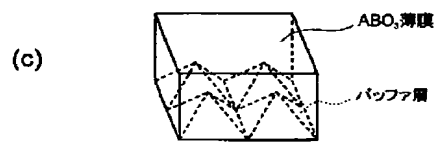
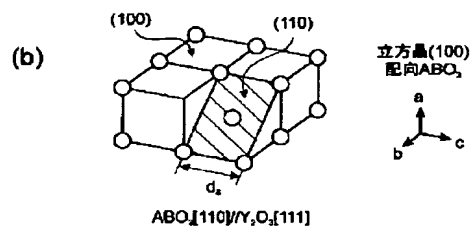
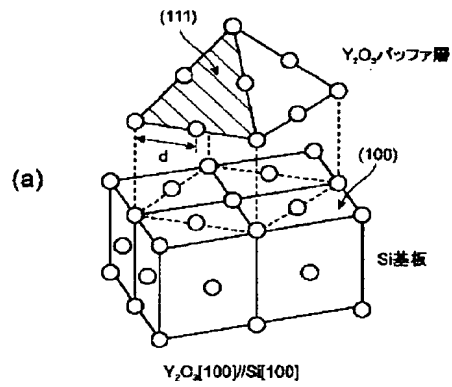
【図2】



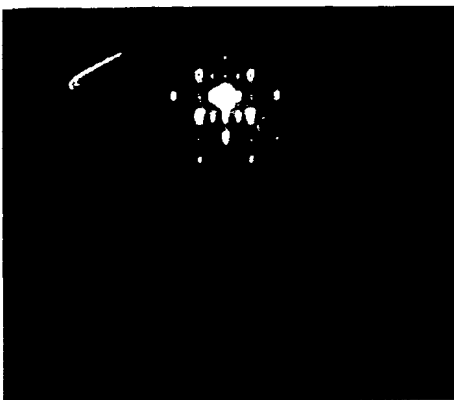
【図3】



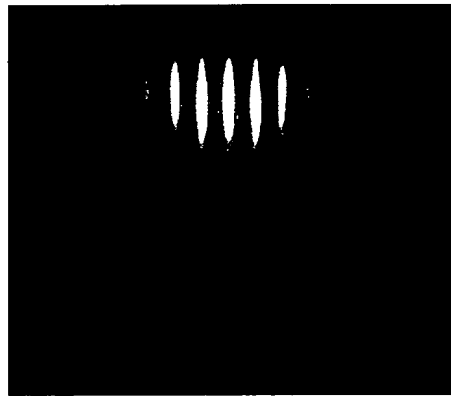
【図 1】



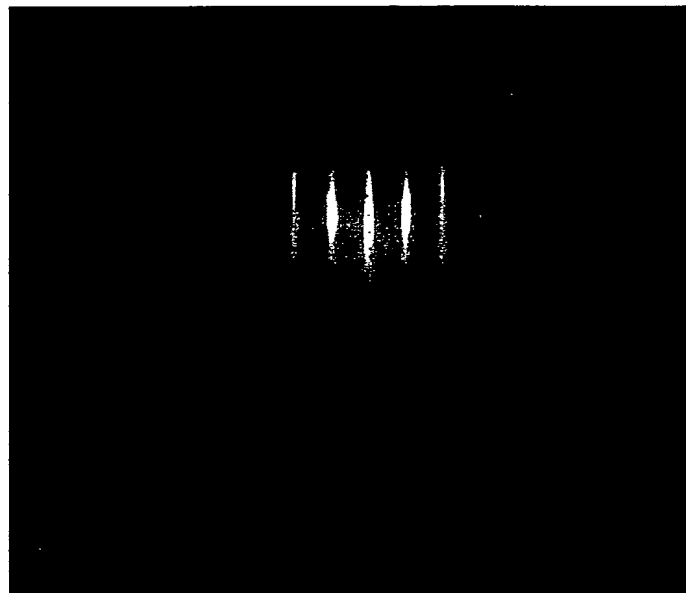
【図 5】



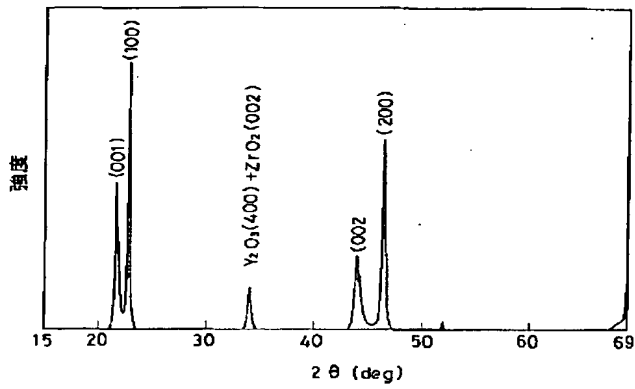
【図 4】



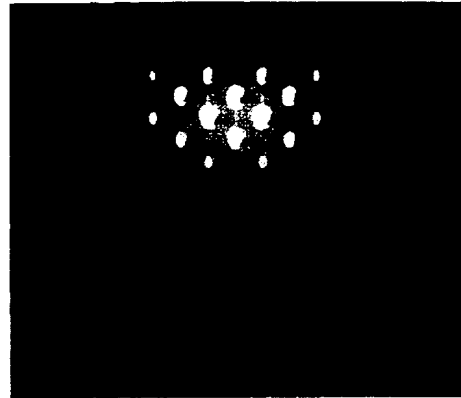
【図 6】



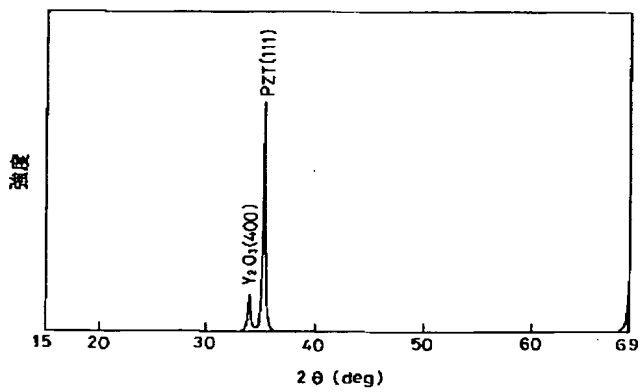
【図7】



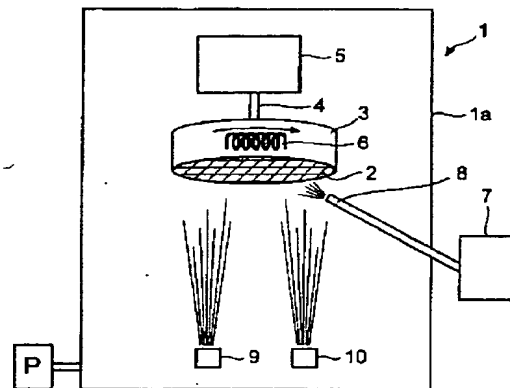
【図9】



【図8】



【図11】



【図10】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 L 21/8242		H 0 1 L 39/02	Z A A B 5 F 0 8 3
21/8247			Z A A D
29/788		27/10	6 5 1
29/792		29/78	3 7 1
37/02		27/14	K
39/02	Z A A		
// H 0 1 L 27/14			

F ターム(参考) 4G077 AA03 AA07 BB10 BC41 BC43
BC60 DA02 EC09 ED05 ED06
EF02 EF04 HA05 HA11 HA12
SA04
4M114 AA29 BB05 CC09
4M118 AB01 CA16 CB12 FC18
5F001 AA17
5F058 BA20 BD01 BD05 BD18 BF12
BF17 BF20 BJ01
5F083 FR05 GA27 GA30 JA02 JA12 10
JA13 JA14 JA15 JA17 JA43
JA44 JA45 PR05 PR22

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.